

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

HERON FAGGION

**EQUILÍBRIO E CINÉTICA EM PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS  
DA ERVA-MATE POR COMPRESSÃO CÍCLICA**

CURITIBA  
2016

HERON FAGGION

**EQUILÍBRIO E CINÉTICA EM PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS  
DA ERVA-MATE POR COMPRESSÃO CÍCLICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll

CURITIBA

2016

## TERMO DE APROVAÇÃO

HERON FAGGION

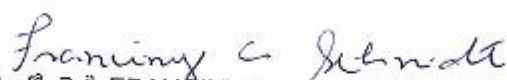
### EQUILÍBRIO E CINÉTICA EM PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DA ERVA-MATE POR COMPRESSÃO CÍCLICA

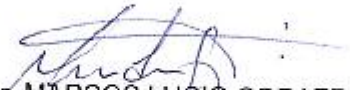
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão  
formada pelos professores;

Orientador:   
Prof. Dr. ÉVERTON FERNANDO ZANOELO  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. LUCIO CARDOZO FILHO  
Centro de Tecnologia, UEM

  
Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JÚNIOR  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof.ª Dr.ª FRANCIANY CAMPOS SCHMIDT  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. MARCOS LUCIO CORAZZA  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 20 de maio de 2016.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo do equilíbrio e do mecanismo de transferência de soluto em processo de extração de solúveis da erva-mate por compressão cíclica. Para a primeira etapa, isto é, o estudo do equilíbrio sólido-líquido, foram obtidos dados experimentais para o sistema água + solúveis + insolúveis de folhas secas de erva-mate em leito empacotado, a 17 °C, 32 °C e 47 °C. Tais dados foram obtidos a partir de experimentos de cinética nas mesmas temperaturas descritas, em razões sólido:solvente de 1,5:30, 3:30, 4,5:30 e 6:30. O procedimento de extração foi conduzido em um extrator em batelada sob uma frequência de pressurização de 1:600 ciclos por segundo (ciclos de 300 s a 182,8 kPa e 300 s a 91,2 kPa) por um tempo de 25200 s. A fração mássica de equilíbrio de soluto na fase líquida foi determinada ajustando-se os parâmetros de um modelo empírico de primeira ordem aos conjunto de dados cinéticos de soluto na fase líquida. A fração mássica de equilíbrio de soluto na fase sólida foi calculada por um balanço de massa para os solúveis de erva-mate, baseado na quantidade de soluto e de inerte inicialmente presente no sólido. A massa de solvente retido por massa de inerte foi determinada experimentalmente por drenagem sob gravidade, resultando em um valor constante de aproximadamente 4,2. Os diagramas de equilíbrio construídos a partir destes dados evidenciam a influência ( $p > 0,05$ ) da razão sólido:solvente e da temperatura nas frações mássicas de equilíbrio. Os diagramas de equilíbrio também revelaram a diferença de distribuição de soluto entre extrato e lama, causada pela adsorção do soluto pela fase sólida. Para a segunda etapa, isto é, o estudo do mecanismo de transferência de soluto quando a extração é assistida por pressurização cíclica, foram executados 7 experimentos de extração em diversas condições de agitação e pressurização. Os solutos totais sempre foram removidos de folhas de erva-mate trituradas dispersas em água a 32 °C, em razão sólido:solvente 0,75:30, por 3600 s. Foram realizadas cinco operações de extração sob pressurização cíclica e velocidades de agitação ( $S$ ) de 0, 150, 500, 1500 e 2000 rpm, e outras duas operações à pressão constante (182,8 kPa), com  $S$  a 1500 e 2000 rpm. Baseado em sete pares de parâmetros de um modelo cinético de segunda ordem de alta confiabilidade ( $R^2 > 0,967$ ), há uma alta probabilidade ( $p > 0,05$ ) que a pressurização cíclica não tenha efeito no equilíbrio e na cinética de extração quando a resistência conectiva externa é desprezível ( $S \geq 500$  rpm). Na velocidade de agitação na faixa de 500 a 2000 rpm, a operação foi controlada exclusivamente pela difusão interna ( $Bi > 1,7 \times 10^3$ ). Abaixo de 500 rpm, no entanto, a transferência de soluto foi governada por uma combinação de difusão e convecção, com a resistência externa à transferência de massa como função de  $S$  ( $16 \leq Bi \leq 28$ ). Em ambos os casos, um modelo de difusão bidimensional transiente foi capaz de descrever corretamente as alterações de concentração de soluto com o tempo.

Palavras-chave: Erva-mate, extração sólido-líquido, pressurização cíclica, dados de equilíbrio, modelo cinético, transporte de massa.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the equilibrium and the mechanism of solute transfer in the extraction of mate soluble matter assisted by cyclic compression. For the first step, i.e., the study of solid-liquid equilibrium, experimental data for a three-component mixture of water, insoluble and soluble matter from dry leaves of mate in a packed bed at 17 °C, 32 °C and 47 °C was obtained. Such data was obtained from kinetic experiments at the described temperatures and solid to solvent mass ratios of 1.5:30, 3:30, 4.5:30 and 6:30. The extraction procedure was carried out in an isothermal batch extractor under a frequency of pressurization of 1:600 cycles per second (300 s at 91.4 kPa + 300 s at 182.8 or 365.6 kPa per cycle) for 25,200 s. The equilibrium mass fractions in the leached solution were fit on a large set of kinetic data of solute in the liquid phase by involving a first-order extraction model. The equilibrium mass fractions of solute in the slurry were calculated by a mass balance for the mate solubles based on the known composition of the starting solid in terms of total solute and inert. A constant mass ratio of retained solvent to inert close to 4.2 was experimentally obtained by draining under gravity the bed of solids taken to leaching. The equilibrium diagrams built from these data revealed the significant influences of solid to solvent ratio and leaching temperature on solute equilibrium concentrations at a high probability level ( $p > 0.05$ ). The equilibrium diagrams also evidenced that solute is adsorbed by the insoluble solid, which means that solute distributes unevenly between the liquid and solid phases at equilibrium. For the second step, i.e., to understand the mechanism of solute transfer when extraction is assisted by cyclic pressurization, a set of 7 kinetic extraction experiments at several conditions of stirring and pressurization was carried out. Total solutes were always removed from comminuted dry leaves of mate dispersed in water at 32 °C, at a solid to solvent mass ratios of 0.75:30, for 3600 s. Five extraction runs were under cyclic pressurization and stirring speeds ( $S$ ) of 0, 150, 500, 1500 and 2000 rpm, while the two other ones were at constant pressure (182.8 kPa) and  $S$  close to 1500 and 2000 rpm. Based on seven pairs of parameters of a reliable second-order kinetic model ( $R^2 > 0.967$ ), there is a high probability ( $p\text{-value} > 0.05$ ) that cyclic pressurization has no effect on equilibrium and kinetics of extraction when the role of external convection on solute transfer is negligible (i.e.;  $S > 500$  rpm). In the stirring speed range from 500 to 2000 rpm the operation was exclusively controlled by internal diffusion ( $Bi > 1.7 \times 10^3$ ). However, below 500 rpm solute transfer was governed by a combination of diffusion and convection with the external resistance to mass transfer as a function of  $S$  ( $16 \leq Bi \leq 28$ ). In both cases a transient two-dimensional diffusion model was able to describe correctly the changes of solute concentration with time.

Keywords: Mate, leaching, cyclic pressurization, equilibrium data, kinetic model, mass transport.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. ÁREA DE OCORRÊNCIA DA ERVA-MATE.	17
FIGURA 2.2. SISTEMA 'SHANKS' DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.	34
FIGURA 2.3. EXTRATOR DDS.	35
FIGURA 2.4. SISTEMA DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO CONTRACORRENTE DE ESTÁGIOS IDEIAIS.	36
FIGURA 2.5. DIAGRAMA TIPO TRIÂNGULO RETÂNGULO PARA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.	38
FIGURA 3.1 FIGURA 3.1. ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM LEITO EMPACOTADO SOB PRESSÃO CONSTANTE OU ASSISTIDO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA.	43
FIGURA 3.2. ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM LEITO DISPERSO (E PERIFÉRICOS) SOB PRESSÃO CONSTANTE OU ASSISTIDO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA.	49
FIGURA 4.1. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 182,8 kPa E 17 °C	57
FIGURA 4.2. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 356,8 kPa E 17 °C.	57
FIGURA 4.3. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 182,8 kPa E 32 °C.	58
FIGURA 4.4. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 182,8 kPa E 47°C.	58
FIGURA 4.5. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE PONCHON-SAVARIT (a) E MCCABE-THIELE (b) PARA A EXTRAÇÃO A DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (A 182,8 kPa). $T=17\text{ °C}$ E $\beta=0,05-0,2$ .	61
FIGURA 4.6. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE PONCHON-SAVARIT (a) E MCCABE-THIELE (b) PARA A EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (A 182,8 kPa). $T=32\text{ °C}$ E $\beta=0,05-0,2$ .	62
FIGURA 4.7. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE PONCHON-SAVARIT (a) E MCCABE-THIELE (b) PARA A EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE	63

ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (A 182,8 kPa).  $T=47\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $\beta=0,05-0,2$ .

FIGURA 4.8. EXTRAPOLAÇÃO EM DIAGRAMA DE MCCABE-THIELE 65  
DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO PARA A EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE  
ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (182,8 kPa),  
A  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $47\text{ }^{\circ}\text{C}$  EM  $\beta=0,05-0,2$ .

FIGURA 4.9. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO EXPERIMENTAL 67  
(SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO  
DE  $t$  ( $S=0\text{ RPM}$ ).

FIGURA 4.10. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO EXPERIMENTAL 67  
(SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO  
DO TEMPO PARA  $S=150\text{ RPM}$ .

FIGURA 4.11. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO EXPERIMENTAL 68  
(SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO  
DO TEMPO PARA  $S\geq 500\text{ RPM}$ .

FIGURA 4.12. DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS RELATIVOS À MÉDIA 69  
PARA OS EXPERIMENTOS 3 A 7 DA TABELA 4.4 ( $S\geq 500\text{ RPM}$ ).

FIGURA 4.13. FRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE SOLUTO 70  
EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE  
SÓLIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S=0\text{ RPM}$ .

FIGURA 4.14. FRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE SOLUTO 71  
EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE  
SÓLIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S=150\text{ RPM}$ .

FIGURA 4.15. FRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE SOLUTO 71  
EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE  
SÓLIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S\geq 150\text{ RPM}$ .

FIGURA 4.16. FRAÇÕES MÁSSICAS MÉDIAS DE SOLUTOS 73  
CALCULADAS NO SÓLIDO SECO EM FUNÇÃO DO TEMPO A  
DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO.

FIGURA 4.17. DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO INTERIOR DAS 74  
PARTÍCULAS DISCÓIDES DE ERVA-MATE AVALIADO EM TRÊS  
DIFERENTS POSIÇÕES RADIAIS EM  $t=600\text{ s}$  (a)  $t=1200\text{ s}$  (b) PARA  
 $S=0\text{ RPM}$ .

FIGURA 4.18. DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO INTERIOR DAS 75  
PARTÍCULAS DISCÓIDES DE ERVA-MATE AVALIADO EM TRÊS  
DIFERENTES POSIÇÕES RADIAIS EM  $t=600$  s (a)  $t=1200$  s (b) PARA  
 $S=150$  RPM.

FIGURA 4.19. DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO INTERIOR DAS 76  
PARTÍCULAS DISCÓIDES DE ERVA-MATE AVALIADO EM TRÊS  
DIFERENTES POSIÇÕES RADIAIS EM  $t=600$  s (a)  $t=1200$  s (b) PARA  
 $S\geq 500$  RPM.



## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO.	31
TABELA 3.1. CONDIÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO NOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS EM ÁGUA.	48
TABELA 4.1. RESULTADOS DA CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MATERIAL SÓLIDO A SER UTILIZADO NOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO.	55
TABELA 4.2. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO NA FASE LÍQUIDA NO EQUILÍBRIO, E SUAS INCERTEZAS A 95% DE CONFIANÇA, PARA AS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO EXAMINADAS.	56
TABELA 4.3. CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE SOLVENTE PELO SÓLIDO INERTE A DIFERENTES RAZÕES SÓLIDO/SOLVENTE E TEMPERATURAS. $\sigma$ É O DESVIO PADRÃO CONSIDERANDO VALORES DE M OBTIDOS EM DUPLICATA.	60
TABELA 4.4. RESULTADOS DO PROCEDIMENTO DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE SEGUNDA ORDEM A CADA CONDIÇÃO EXAMINADA DE EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE.	66
TABELA 4.5. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E SUAS INCERTEZAS A 95% PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE AGITAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS.	71

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	área superficial das partículas de erva-mate ( $\text{m}^2$ )
$\alpha$	nível de confiança aplicado na análise de efeitos pelo teste- $t$ de Student
$\beta$	razão inicial entre massa de sólido úmido e massa de solvente na câmara de extração ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$Bi$	número de Biot para transporte de massa
$\varepsilon$	erro relativo (%)
$h$	coeficiente convectivo externo de transporte de massa ( $\text{m s}^{-1}$ )
$k$	constante cinética do processo de extração ( $\text{s}^{-1}$ )
$m_A$	massa de soluto na fase sólida no equilíbrio (kg)
$m_L$	massa seca de folhas de erva-mate alimentada na câmara de extração (kg)
$m_{Ci}$	massa inicial de solvente (kg)
$M$	razão entre a massa de solvente retida na fase sólida e massa de inerte
$n$	número de experimentos
$N$	inverso da razão entre a massa de solução retida e massa de inerte
$\omega$	freqüência dos ciclos de pressão (ciclos $\text{s}^{-1}$ )
$P$	pressão (kPa)
$r$	posição radial no interior da partícula de erva (m)
$R$	raio da partícula discóide de mate (m)
$R^2$	coeficiente de determinação
$S$	velocidade de agitação (rpm)
$t$	tempo de extração (s)
$T$	temperatura de extração
$U_A$	incerteza associada a uma medida ou resposta genérica $A$
$V$	volume da partícula discóide de erva-mate ( $\text{m}^3$ )
$x$	fração mássica de soluto em uma posição ( $r,z$ ) ao interno do sólido (massa de soluto por massa de inerte + soluto no sólido) ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$x_m$	fração mássica média de soluto no sólido (massa de soluto por massa de inerte + soluto no sólido) ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$x_{me}$	fração mássica de soluto no sólido no equilíbrio (massa de soluto por massa de inerte + soluto no sólido) ( $\text{kg kg}^{-1}$ )

$x_o$	fração mássica inicial de soluto no sólido (massa de soluto por massa de sólido seco) ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$x_{Ae}$	fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio (massa de soluto por massa de solução retida no sólido) ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$X$	umidade em base úmida em decimal ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$y_A$	fração mássica de soluto na fase líquida em um tempo $t$ ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$y_{es}$	fração mássica de soluto na camada líquida em contato com a superfície do sólido ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$y_{Ae}$	fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$y_{Ai}$	fração mássica de soluto inicial na fase líquida ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
$z$	posição axial no interior na partícula sólida (m)
$Z$	espessura da partícula discóide de erva-mate (m)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1. A ERVA-MATE: IMPORTÂNCIA SÓCIO-ECONÔMICA, PRODUTOS DE INTERESSE E PROCESSAMENTO.....	16
2.2. EXTRAÇÃO: IMPORTÂNCIA, PRINCÍPIOS E FATORES QUE AFETAM A CINÉTICA E O EQUILÍBRIO.....	19
2.3. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO .....	21
2.3.1. <i>Prensagem</i> .....	21
2.3.2. <i>Maceração</i> .....	22
2.3.3. <i>Percolação</i> .....	23
2.3.4. <i>Extração com fluido supercrítico</i> .....	24
2.3.5. <i>Extração por arraste de vapor</i> .....	25
2.3.6. <i>Extração Acelerada com Solvente</i> .....	26
2.3.7. <i>Método de Soxhlet</i> .....	27
2.3.8. <i>Extração Assistida por Ultrassom</i> .....	28
2.3.9. <i>Extração por Pressurização Cíclica</i> .....	29
2.4. EXTRATORES SÓLIDO-LÍQUIDO INDUSTRIAIS.....	31
2.5. ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DIMENSIONAMENTO DE EXTRATORES SÓLIDO-LÍQUIDO .....	34
2.6. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO .....	36
2.7. MODELOS CINÉTICOS EMPÍRICOS E MODELOS DE EQUILÍBRIO	38
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
3.1. MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO E SOLVENTE .....	40
3.2. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ERVA-MATE EM LEITO EMPACOTADO PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO .....	41
3.3. ENSAIOS DE RETENÇÃO DE SOLVENTE NA FASE SÓLIDA DOS LEITOS EMPACOTADOS .....	43
3.4. COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA .....	43
3.5. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA EXTRAÇÃO EM LEITO EMPACOTADO .....	44
3.5.1 <i>Determinação da fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida</i> .....	44

3.5.2. <i>Determinação da fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio e cálculo da retenção de solução por inerte</i> .....	45
3.6. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE .....	46
3.7. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO MÁSSICA NO EQUILÍBRIO NA FASE AQUOSA E NO SÓLIDO SECO NA EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE.....	49
3.8. MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE .....	50
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
4.1. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA E UMIDADE .....	54
4.2. RESULTADOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE ERVA-MATE EM LEITO EMPACOTADO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO .....	54
4.3. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RETENÇÃO DE SOLVENTE NA FASE SÓLIDA .....	58
4.4. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA EXTRAÇÃO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA EM LEITO EMPACOTADO .....	59
4.5. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE .....	64
4.6. MODELAGEM FENOMENOLÓGICA APLICADA À EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS .....	69
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Produtos comerciais derivados da erva-mate (bebidas, energéticos, corantes, aromatizantes) de interesse da indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos são produzidos a partir de extratos de erva-mate aquosos ou em pó. O interesse da indústria por este material é essencialmente motivado pela composição química das folhas *in natura*, as quais são ricas em compostos aromáticos (KAWAKAMI, KOBAYASHI, 1991), fenóis simples (ácidos clorogênicos), metilxantinas (cafeína e teobromina) e saponinas (CARDOZO JR *et al.*, 2007).

Apesar de o mercado mundial de erva-mate envolver movimentações financeiras da ordem de 1 bilhão de dólares em mais de 70 países em todos os continentes (HALLOY, REID, 2003), a produção brasileira de erva-mate encontra-se historicamente estagnada (SIDRA, 2010; IBGE, 2012). Em contrapartida a demanda por extratos de erva-mate tem aumentado. Por exemplo, a produção de bebidas não alcoólicas de erva-mate prontas para beber cresceu a uma taxa de 7,7% ao ano entre 2005 e 2010 (ABIR, 2011; KOTOVICZ, ZANOELO, 2013).

Neste contexto, a operação industrial de extração sólido-líquido de extratos de erva-mate torna-se relevante. Dentre as diversas técnicas modernas de lixiviação, a extração por compressão cíclica tem se destacado pois incrementa o rendimento no equilíbrio e reduz os tempos de extração a baixos custos operacionais e de capital; vantagens associadas à alta eficiência de extração a baixas temperaturas e pressões apenas moderadas (<500 kPa), (KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; KOTOVICZ, WYPYCH, ZANOELO, 2014). Entretanto, diagramas de equilíbrio para o sistema erva-mate/água para a extração por compressão cíclica, tipicamente necessários para o dimensionamento de extratores industriais, são indisponíveis na literatura.

Neste sentido, o primeiro objetivo da presente investigação é a obtenção experimental de dados de equilíbrio para extração de solutos da erva-mate por compressão cíclica em leitos empacotados. Em particular, foram considerados como fatores a temperatura, a pressão de compressão e a razão sólido/solvente. As respostas a serem determinadas são as concentrações de

solutos no equilíbrio nas fases sólida e líquida, a partir das quais foram construídos diagramas de equilíbrio de McCabe-Thiele e Ponchon-Savarit nos intervalos de temperatura e pressão de compressão de 17 a 47 °C e 182,8 a 365,6 kPa, respectivamente, utilizando razões de sólido para solvente ( $\text{kg.kg}^{-1}$ ) variáveis entre 0,05–0,2. Estes diagramas poderão ser empregados para a determinação do número de estágios ideais em operações industriais de extração do sistema investigado.

Um segundo objetivo a ser considerado, de caráter mais fenomenológico, mas ainda de importância tecnológica, é a razão pela qual os ciclos de compressão têm apresentado efeito na cinética de extração (KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; ORTIZ, BENINCÁ, ZANOELO, 2015). Tem sido freqüentemente suposto que a repetida aplicação de um período de pressurização, alternada com descompressão à pressão atmosférica, poderia provocar convecção interna nos microporos do sólido (ABIEV, OSTROVSKII, 2001; IVANOV, BABENKO, 2005; BABENKO, IVANOV, MARKOVA, 2009; KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; KOTOVICZ, WYPYCH, ZANOELO, 2014) ou um aumento da taxa de transporte de soluto por difusão (KOTOVICZ, WYPYCH, ZANOELO, 2014). A última explicação é usualmente apresentada para justificar o efeito positivo da aplicação de ultrassom na cinética de extração (VILKHU *et al.*, 2008; SHIRSATH, SONAWANE, GOGATE, 2012).

Nesta investigação é proposto um mecanismo de transporte de soluto capaz de explicar as maiores taxas de extração já notadas em leitos empacotados de sólidos submetidos a extração por compressão cíclica quando comparadas àquelas obtidas no mesmo tipo de leito operando a pressão constante (KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; ORTIZ, BENINCÁ, ZANOELO, 2015). O mecanismo explora a possibilidade de que o efeito positivo dos ciclos de pressurização na cinética seja causado por uma redução da resistência convectiva ao transporte de soluto em leitos de sólidos de baixa permeabilidade. É de conhecimento que leitos de baixa permeabilidade, tais como os formados em sachês durante extração sólido-líquido (KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; ORTIZ, BENINCÁ, ZANOELO, 2015), apresentam reduzidos valores de coeficientes convectivos de transporte de massa que teoricamente poderiam ser incrementados por aplicação de ciclos de pressurização, tal como é usualmente e eficientemente feito por dispersão dos sólidos nos solventes

(MCCABE, SMITH, HARRIOTT, 1985; BATISTA *et al.*, 2016; BENINCÁ *et al.*, 2016).

Com este segundo propósito foram conduzidos sete experimentos de extração por aproximadamente 3600 s, envolvendo fragmentos de folhas de erva-mate ( $7,5 \times 10^{-4}$  kg) dispersas em água a 32 °C ( $3 \times 10^{-2}$  kg). Cinco destes experimentos foram por pressurização cíclica (1 ciclo=300 s a 91,4 kPa + 300 s a 182,8 kPa) e velocidades de agitação de 0, 150, 500, 1500 e 2000 rpm, enquanto que os outros dois foram a pressão constante (182,8 kPa) e agitação a velocidades iguais a 1500 e 2000 rpm.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A ERVA-MATE: IMPORTÂNCIA SÓCIO-ECONÔMICA, PRODUTOS DE INTERESSE E PROCESSAMENTO

A erva-mate ocorre naturalmente na Argentina, Brasil e Paraguai. No Brasil, a ocorrência se distribui entre os Estados do Mato Grosso do Sul, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo, conforme ilustra a Figura 2.1. Destes estados, cerca de 486 municípios exploram a matéria-prima, somando aproximadamente 180 mil propriedades rurais, cerca de 725 empresas processadoras e mais de 710 mil trabalhadores (EMBRAPA, 2013). Devido essencialmente a área de ocorrência desta planta, os maiores produtores nacionais de erva-mate *in natura* são os estados do Rio Grande do Sul (260.866 t), do Paraná 180.853 t), Santa Catarina (69.064 t), e Mato Grosso do Sul (2.473 t) (IBGE, 2012).

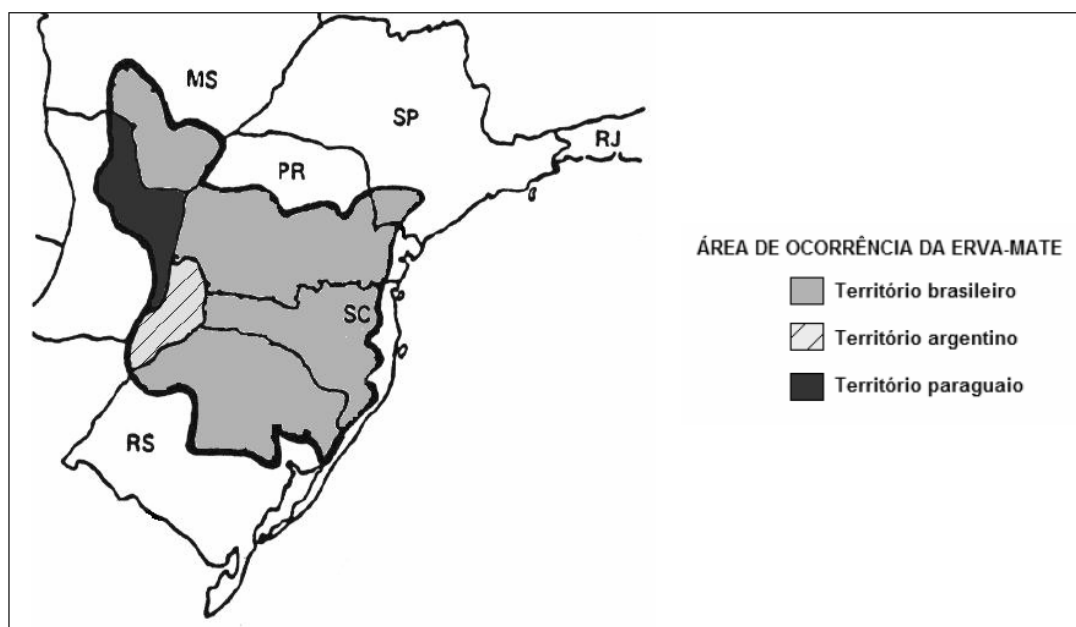


FIGURA 2.1. ÁREA DE OCORRÊNCIA DA ERVA-MATE. FONTE: OLIVEIRA E ROTTA (1985). ADAPTADO POR MACCARI JUNIOR (2005).

A erva-mate despertou o interesse dos colonizadores europeus que chegaram ao Brasil a partir do século XVI (DANIEL, 2009), dando início ao extrativismo da erva-mate, o qual se tornou um dos ciclos econômicos mais importantes da região Sul do Brasil. Daquele período até o início da 1ª Guerra

Mundial, a erva-mate foi o principal produto de exportação da então província do Paraná (DONADUZZI *et al.*, 2003).

Em 2012, a produção brasileira de erva-mate foi de aproximadamente 513 mil toneladas de erva-mate em folhas verdes, colhidas em 76.347 hectares com rendimento médio de 6.723 kg/ha, o que representa uma movimentação de 234,2 milhões de reais (IBGE, 2012). Uma compilação de dados entre 1990 e 2008 reportada por Jensen (2011) com base na literatura (SIDRA, 2010) indica que a produção brasileira de erva-mate desidratada tem oscilado entre aproximadamente 220 e 230 mil toneladas. Visto que a erva-mate *in natura* apresenta uma umidade de  $60\pm 5\%$  em base úmida e que depois de processada este percentual é reduzido para valores da ordem de 10% (ZANOELO, ABITANTE, MELEIRO, 2008), então pode-se estimar que a produção em 2012 encontra-se na média histórica ( $0,44 \times 513 \approx 226$ ). Esta produção está ligeiramente abaixo da quantidade de erva-mate beneficiada na Argentina (líder mundial) em 2010 e 2011 ( $\approx 250$  mil toneladas de erva desidratada) (INYM, 2012). Em termos mundiais, a importância do produto é considerável visto que a erva-mate é comercializada em mais de 70 países em todos os continentes, o que envolve cifras da ordem de 1 bilhão de dólares (HALLOY, REID, 2003).

Este particular interesse comercial pela erva-mate deve-se essencialmente a composição química do produto *in natura*, o qual é especialmente rico em ácidos clorogênicos (fenóis simples), saponinas, metilxantinas (cafeína e teobromina) (CARDOZO JR *et al.*, 2007) e compostos aromáticos (KAWAKAMI, KOBAYASHI, 1991). Em função disto a erva-mate apresenta grande demanda na indústria alimentícia (para produção de bebidas e insumos alimentícios, isto é, como corante e aromatizante), de cosméticos (para produção de perfumes, desodorantes e sabonetes) e farmacêutica (como fonte de cafeína, teobromina e ácidos fenólicos) (MAZUCHOWSKI, RÜCKER, 1997).

As partes de interesse industrial da planta de erva-mate são as folhas e ramos, os quais após colheita manual ou mecanizada, são submetidos a desativação enzimática, secagem, moagem, classificação granulométrica, mistura, armazenagem, embalagem e expedição (ESMELINDRO *et al.*, 2002;

BASTOS *et al.*, 2006). Sob a óptica de qualidade, dentre as etapas de transformação citadas, a desativação enzimática e secagem são as de maior interesse industrial (JENSEN, 2011; KOTOVICZ, 2014; TUSSOLINI, 2014). Basicamente, isto ocorre porque a primeira operação é responsável pela inativação pelo calor de enzimas peroxidases e polifenoloxidades, naturalmente encontradas no produto, enquanto que em ambos os estágios de processamento citados ocorre redução de umidade (de  $\approx 1,54 \pm 0,32 \rightarrow 0,33 \pm 0,11 \rightarrow <0,1$  em base seca) (ZANOELO *et al.*, 2003). Estas reações enzimáticas e a atividade de água são fatores estreitamente vinculadas a mudanças no sabor, cor e aroma de produtos agrícolas e alimentícios em geral, e isto não é exceção no caso da erva-mate. Do ponto de vista de custo, também as operações são relevantes pois, assim como ocorre em outras indústrias (CARDOZO-FILHO *et al.*, 2014), a remoção de umidade de produtos é a maior fonte de consumo de energia da indústria de beneficiamento de erva-mate.

Uma revisão detalhada e atualizada dos equipamentos industriais e condições operacionais nas etapas de desativação enzimática e secagem de erva-mate é apresentada por Tussolini (2014). De qualquer forma, cabe ressaltar que a operação de inativação enzimática consiste no contato rápido (120 a 480 s) dos ramos e folhas da erva-mate com gases (vapor d'água, ar ou gases de combustão) a alta temperatura (300 a 460 °C). A operação de secagem por sua vez ocorre classicamente em secadores rotatórios ou de esteira a temperaturas de 60 a 140 °C envolvendo tempos de residência da ordem de 10800 a 14400 s.

Embora a produção de extratos de erva-mate não faça parte das etapas de processamento desta matéria-prima, com exceção das folhas e ramos secos para produção de bebidas por infusão, os demais produtos de interesse comercial derivados da erva-mate são obtidos a partir de um processo de extração. O produto final pode ser uma fase aquosa rica na mistura de solutos ou um extrato sólido em pó, neste caso uma operação de secagem por atomização ou liofilização é tipicamente requerida. Em resumo, a operação de extração é importante na obtenção de derivados da erva-mate de valor agregado, e por esta razão é objeto da presente investigação.

## 2.2. EXTRAÇÃO: IMPORTÂNCIA, PRINCÍPIOS E FATORES QUE AFETAM A CINÉTICA E O EQUILÍBRIO

A extração sólido-líquido, também chamada de lixiviação, envolve a remoção de uma fração solúvel de um material sólido por um solvente líquido. Tanto a fração sólida extraída quanto os sólidos insolúveis, ou ambos, podem ser produtos de alto valor. Esta operação é amplamente utilizada nas indústrias de alimentos e de produtos naturais, assim como na indústria metalúrgica, e pode ser realizada em batelada ou em regime contínuo. Efluentes de um estágio de percolação são essencialmente o '*overflow*', que se trata do líquido livre de sólidos, e a fração de sólidos úmidos, denominada '*underflow*', por vezes traduzida como subfluxo, que também pode ser chamada de 'lama'. Para reduzir a concentração de soluto na porção líquida do '*underflow*', a lixiviação é frequentemente acompanhada por um estágio de lavagem em contra-corrente. O processo combinado resulta em um '*overflow*' final, referido como extrato, que contém uma parte do solvente e a maior parte do soluto; e um '*underflow*' final, de sólidos extraídos ou percolados, úmidos e ricos com solvente quase puro. Idealmente, os sólidos solúveis são separados perfeitamente dos sólidos insolúveis, mas o solvente fica distribuído em ambos os produtos. Por isso se torna necessário um processamento adicional para recuperar o solvente a fim de usá-lo para reciclo (SEADER, HENLEY, ROPER, 2011).

Exemplos de aplicações industriais de extração sólido-líquido em indústrias de alimentos incluem a extração de açúcar da beterraba utilizando água a alta temperatura, remoção da cafeína de grãos de café utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, extração de óleos de sementes oleaginosas e recuperação de proteínas e outros produtos naturais de células bacterianas. Na produção de café solúvel, uma extração com água é realizada para retirar os sólidos solúveis dos grãos antes da etapa de liofilização ou de *spray-drying*. (SEADER, HENLEY, ROPER, 2011).

De acordo com a literatura (TOLEDO, 2007; KOTOVICZ, 2014), existem diferentes fenômenos físicos de importância na extração sólido-líquido:

- i) Difusão: refere-se ao transporte de moléculas de um componente através de uma fase contínua, ou de uma interface que separa duas fases. O solvente deve difundir para o interior do sólido para que o soluto se dissolva no solvente

e o soluto deve se difundir para fora do sólido saturado de solvente e alcançar a fase líquida. A taxa de difusão determina o tempo necessário para ativar o equilíbrio entre as fases. A taxa de difusão é mais pronunciada quanto menor for o tamanho de partícula, no entanto é importante ressaltar que um tamanho de partícula pequeno demais causa um movimento muito lento do solvente ao longo do leito de sólidos, e torna maior a chance de partículas muito finas serem carregadas pelo solvente, o que interfere na recuperação do soluto e solvente;

*ii) Solubilidade:* A concentração de solutos mais alta possível em um processo de extração sólido-líquido é a concentração de saturação em dado solvente. Isso implica que a razão de solvente/sólido deve ser alta o suficiente para que a concentração de equilíbrio no final do processo seja menor que a concentração de saturação. Torna-se então claro que a escolha do solvente tem influência sobre a solubilidade, e portanto, sobre a eficiência do processo;

*iii) Equilíbrio:* O equilíbrio no processo acontece após a fase líquida e sólida serem deixadas em contato por tempo suficiente, e pode ser definido de duas formas distintas, dependendo da condição de solubilidade do soluto. Em um processo em que a razão solvente/sólido é alta o suficiente para permitir que a concentração de saturação não seja atingida no final da extração, o equilíbrio é definido como a condição em que as concentrações de solutos na fase sólida e na fase do solvente são iguais. Portanto, a solução aderida aos sólidos terá a mesma concentração de solutos que a fase líquida ou fase solvente. No caso de o solvente ser insuficiente para dissolver todo o soluto, o equilíbrio é definido como a condição em que não há mais alteração na concentração de solutos em qualquer uma das fases, por um tempo de contato prolongado.

Como esses são os principais fenômenos físicos envolvidos na extração sólido-líquido, conclui-se que os fatores que influenciam tais fenômenos também têm impacto direto na extração. Dentre estes fatores destaca-se o tamanho das partículas da matriz sólida, o tipo de solvente e o tempo de contato. A temperatura e pressão e a pressão do sistema têm efeito sobre todos os fenômenos citados, mas estas particularmente relevantes na definição das concentrações de equilíbrio. Sendo assim, estas serão consideradas em detalhe no planejamento de experimentos a serem conduzidos nesta investigação.

### 2.3. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

A escolha de um método de extração deve considerar a complexidade estrutural e a composição da matriz sólida, as propriedades de seus constituintes e seu comportamento com os diversos solventes (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A técnica de extração ideal não deveria utilizar solventes orgânicos, deveria ser passível de automatização, ser de baixo custo, exigir baixos tempo e custo de preparo da amostra, ser eficiente e capaz de separar os analitos simultaneamente (YINHAI *et al.*, 2005; YU *et al.*, 2009 *apud* KOTOVICZ, 2014).

Um processo de extração é constituído por duas fases, uma de extração grosseira e outra de purificação do extrato. O extrato obtido é um conjunto de moléculas com propriedades físico-químicas semelhantes, e pode ser purificado com técnicas mecânicas e químicas, como centrifugação, destilação fracionada e cromatografia (NYIREDY, 2000; NAVIGLIO *et al.*, 2007; NAVIGLIO, FERRARA, 2008, *apud* KOTOVICZ, 2014).

#### 2.3.1. Prensagem

A prensagem consiste na separação mecânica sólido-líquido por meio da aplicação de pressão, geralmente elevada, sobre o sólido. Para isto, são utilizados dispositivos como moinhos e prensas. A prensagem libera todo o extrato, porém junto a compostos indesejáveis. Portanto, na maioria dos casos é necessário realizar posteriormente outros processos de separação do extrato (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A prensagem é utilizada principalmente na indústria alimentar, na extração de óleo de sementes e frutos oleaginosos. Neste caso, a vantagem da técnica é não utilizar o gradiente térmico, o qual poderia induzir o processo de oxidação dos ácidos graxos e a rancidez (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Um processo similar ao de prensagem é a centrifugação. A fase inicial do processo é a mesma da prensagem. Na sequência, adiciona-se água à massa obtida, a fim de trazê-la à viscosidade adequada. A mistura obtida é posta em uma centrífuga que gira a alta velocidade. A água da vegetação e o

óleo, devido à diferença de densidade, são separados e transportados em diferentes direções de saída, e o resíduo é retirado na direção oposta por um sistema helicoidal (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

### 2.3.2. Maceração

A maceração é uma técnica na qual o sólido é introduzido em um recipiente de aço e coberto completamente por um solvente. A maceração requer apenas alguma agitação ocasional para permitir a homogeneização das substâncias extraídas na fase líquida, evitando a saturação na proximidade da superfície do sólido. O processo deve ser feito em vários ciclos, com quantidade limitada de solvente, e ao final deve-se prensar o material extraído a fim de evitar uma perda significativa de extrato, uma vez que a matriz vegetal absorve uma certa quantidade de solvente, podendo reter uma porção de soluto (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

O processo de extração é normalmente muito longo e requer dias ou mesmo semanas para chegar à conclusão. Porém, pode ser acelerado pelo uso de ultrassom ou micro-ondas, que provocam o aumento de energia cinética das moléculas localizados no interior da matriz sólida, com impacto prático sobre a cinética e rendimento (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A maceração é utilizada, por exemplo, na separação das fibras das plantas utilizadas na indústria têxtil, bem como no processo de vinificação, para extração de substâncias das cascas das uvas que são essenciais para o aroma, cor e sabor do vinho (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Os aspectos positivos da técnica são a viabilidade para utilização de solventes orgânicos ou inorgânicos e o baixo custo de operação e de capital, devidos à operação a temperatura ambiente e à simplicidade dos equipamentos utilizados, respectivamente. (BUCIĆ-KOJIĆ *et al.*, 2007; LINARES *et al.*, 2010; JENSEN; ZANOELO, 2012).

A maceração é, no entanto, uma fase preliminar de outras técnicas que, além de solubilizar os compostos de interesse, amacia os tecidos, facilitando o trabalho da próxima extração (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A principal desvantagem da técnica é o tempo necessário para conclusão do processo. Além disto, uma vez atingido o equilíbrio, os solutos

quase nunca são completamente removidos da matriz sólida. A utilização de água na extração de compostos das plantas também é pouco conveniente, pois estas plantas contêm floras microbianas que podem fazer com que o apodrecimento seja mais rápido que a extração (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A técnica de maceração no que se refere à extração em solvente aquoso apresenta algumas variantes: a infusão, a decocção e a digestão.

A infusão consiste em uma maceração de breve duração (1-2 minutos ou até esfriar) em água fervente. Esta extração é definitivamente mais rápida, mas também acelera a degradação de substâncias termolábeis. O problema mais comum da infusão é a coagulação da albumina celular, que pode diminuir a permeabilidade do solvente. Além disso, as infusões são facilmente alteradas, devendo ser preparadas imediatamente antes da utilização (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

No processo de decocção, a matriz é posta em contato com um solvente em ebulição por um tempo variável de 30 minutos ou mais. Posteriormente, o líquido é filtrado, e juntado ao líquido liberado na compressão da matriz, o qual impregna-se de solvente. Esta técnica é apropriada aos materiais cujas substâncias são termorresistentes (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A digestão consiste em aquecer, a partir de 35 °C até 60 °C, a matriz em contato com o solvente. Esta técnica é utilizada quando é permitido um calor moderado, a fim de aumentar o poder do solvente. Se o solvente empregado é muito volátil, é necessário que o recipiente em que a digestão é realizada conte com um condensador de refluxo apropriado para a recuperação e reciclagem do solvente. O rendimento da digestão é maior do que o obtido na maceração, porém, com o arrefecimento e o repouso, pode ocorrer turvação e formação de precipitados (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

### 2.3.3. *Percolação*

No processo de percolação, um recipiente (percolador) é preenchido com a matriz, e o líquido extrator recircula neste recipiente com o auxílio de uma bomba que o retira do fundo e o faz entrar novamente pelo topo. O percolador pode ser de vidro, ferro esmaltado, porcelana ou aço, e ter a forma



de um funil ou tubo cilíndrico, dependendo da natureza da matriz a ser extraída. (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

No processo de percolação, a matriz é primeiramente moída, para agilizar o tempo de extração. Na sequência, umidificada, para que não inche durante o contato com o solvente no percolador, o que impediria o fluxo regular do líquido. Então é inserida de maneira uniforme e compacta no percolador forrado com algodão e areia, onde é primeiramente macerada, para amolecer seus tecidos, e por fim percolada. O extrato formado emerge do coador e é recolhido (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Esta técnica é utilizada, por exemplo, na preparação do café expresso. A extração por percolação é recomendada quando a quantidade de matriz sólida a ser processada é grande (NAVIGLIO *et al.*, 2007; NAVIGLIO, FERRARA, 2008). Com o processo de percolação não se obtém grande rendimento, porém o líquido extraído é rico em compostos solúveis. Além disto, devido à mistura contínua das substâncias extraídas em todo o líquido extrator, o equilíbrio é atingido mais rapidamente. Este processo pode ser ainda mais acelerado com a alteração de temperatura ou o uso de ultrassom e micro-ondas. Por estes motivos, esta técnica é bastante utilizada industrialmente. (NAVIGLIO *et al.*, 2007; NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Na percolação contínua, vários percoladores são dispostos em sequência e alimentados em contracorrente. O solvente vai se enriquecendo em compostos solúveis a partir da matriz mais esgotada, e no sentido oposto a matriz vai se tornando pobre em solutos. A principal aplicação da técnica é a extração da sacarose de beterraba (NAVIGLIO *et al.*, 2007; NAVIGLIO, FERRARA, 2008 *apud* KOTOVICZ, 2014).

#### 2.3.4. *Extração com fluido supercrítico*

A técnica de extração com fluido supercrítico consiste em utilizar como solvente extrativo um fluido supercrítico, geralmente o dióxido de carbono. O fluido supercrítico pode ter sua solubilidade regulada com uma pequena alteração isotérmica de pressão ou com uma pequena alteração isobárica de temperatura. Além disso, possui uma capacidade notável de solvatar moléculas grandes e não-voláteis (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

O processo de extração ocorre inserindo o dióxido de carbono em um sistema fechado, no qual, através do uso de uma bomba e de um aquecedor, são atingidos determinados valores de pressão e de temperatura para os quais o CO<sub>2</sub> assume o estado de fluido supercrítico. Em seguida, o solvente circula através da câmara de extração a uma pressão relativamente elevada para extrair os componentes de interesse a partir da matriz. Os produtos que saem do extrator são depois enviados para um separador, onde são sujeitos a despressurização. A queda de pressão provoca a passagem de CO<sub>2</sub> supercrítico para a fase de gás, separando-o do extrato, que cai para a fase líquida ou sólida e é transportado para fora, onde é recuperado. O CO<sub>2</sub> passa por uma unidade refrigeradora onde é condensado, purificado e recirculado ou enviado de volta para os tanques (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Está técnica é aplicada na obtenção de aditivos para alimentos, na extração de princípios ativos para pesticidas e inseticidas, bem como de óleo de sementes, da cafeína do café, e de antocianinas e compostos antimicrobianos. (VAGI *et al.*, 2002; VASAPOLLO *et al.*, 2004; ROMPP *et al.*, 2004; DELLA PORTA, REVERCHON, 2002; NAVIGLIO *et al.*, 2007; SANTOYO *et al.*, 2006; MAZUTTI *et al.*, 2008 *apud* KOTOVICZ, 2014).

Dentre as inúmeras vantagens da técnica de extração com fluido supercrítico, cabe citar: a remoção do solvente na forma de gás com imediata recuperação do extrato concentrado; a alta velocidade de transporte, devido às propriedades de transporte próximas às dos gases; a extração e remoção em uma técnica única, que reduz significativamente o tempo de processamento; o poder solvente regulável; a seletividade do solvente a determinados solutos. (CARDOZO JR *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2012 *apud* KOTOVICZ, 2014; NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

As limitações desta técnica consistem em sua menor capacidade de solubilizar os compostos solúveis em água e na necessidade de compreensão dos mecanismos intrínsecos para utilização dos equipamentos (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

#### 2.3.5. Extração por arraste de vapor

A extração por arraste de vapor é um método aplicado para extração de compostos voláteis. A técnica baseia-se no fato de que a pressão de vapor de uma mistura de dois líquidos imiscíveis corresponde à soma das pressões de vapor dos líquidos puros individuais. Neste sentido, ao destilar uma substância volátil de alto ponto de ebulição na presença de um líquido não miscível com esta, pode-se obter sua ebulição a uma temperatura mais baixa. O fluido auxiliar geralmente é a água em forma de vapor, a qual é particularmente adequada para a extração de matrizes alimentares (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

O processo é realizado em um sistema hermeticamente fechado composto por uma caldeira onde é colocada a água para a geração de vapor e um cesto geralmente perfurado onde é inserido o sólido (preferencialmente já processado), o qual fica em posição superior à caldeira. Este sistema é ligado a um condensador arrefecido a água (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A água aquecida evapora, atravessa o material vegetal e transporta os compostos voláteis. O vapor atravessa o refrigerador, condensa e é recolhido em um recipiente onde o soluto e o solvente se separam devido à sua imiscibilidade e à diferença de densidade (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A técnica é comumente aplicada para a produção de óleos essenciais, para separação de tocoferóis da soja e para a extração de compostos com princípios ativos a partir de ervas medicinais e plantas aromáticas (NAVIGLIO, FERRARA, 2008; MORAES *et al.*, 2006, PARSHIKOVA, KRASNOYARSKII, TORGOVO-EKON, 2006, *apud* NAVIGLIO *et al.*, 2007).

Pode-se dizer que quanto maior a temperatura maior a taxa de extração, porém é preciso considerar que as altas temperaturas também podem provocar transformações indesejáveis nos compostos termolábeis, ocasionando uma recuperação apenas parcial dos mesmos. O impacto do efeito indesejável da temperatura sobre os compostos termolábeis também pode ser reduzido por operação a pressão reduzida (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

#### 2.3.6. Extração Acelerada com Solvente

A extração acelerada com solvente (ASE) é um método patenteado pela Dionex útil para a extração de compostos de matrizes de propriedades químico-físicas complexas. O método consiste na extração por meio de um solvente mantido na fase líquida em temperatura superior à de ebulição por aplicação de pressão. O aumento da temperatura melhora a solubilização no solvente e acelera a difusão dos compostos solúveis permitindo uma extração eficiente em curto tempo (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A extração é realizada utilizando um recipiente cilíndrico de aço contendo a matriz, o qual é preenchido com o solvente. Após o preenchimento, fecha-se a válvula e continua-se a bombear solvente e a aquecer o sistema até que sejam atingidos os valores de temperatura e pressão programados. Concluído este processo, abre-se automaticamente a válvula, soltando o extrato no recipiente de coleta, enquanto o sistema recebe solvente fresco para lavar a célula e o tubo de ligação. Em seguida, fecha-se a válvula da bomba, e uma corrente de nitrogênio drena a cama da matriz, transportando também o solvente de lavagem no recipiente de coleta. O processo pode ser otimizado variando o tipo de solvente e sua pressão e temperatura (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

A técnica é bastante utilizada na extração de corantes naturais, mas não é recomendada para matrizes instáveis ao calor. Sua aplicação industrial também é restrita devido a exigências da elevada pressão requerida (MARCIC *et al.*, 2005; YINHA *et al.*, 2005; NAVIGLIO *et al.*, 2007; NAVIGLIO, FERRARA, 2008; GIZIR *et al.*, 2008; BORGES *et al.*, 2012, apud KOTOVICZ, 2014).

#### 2.3.7. Método de Soxhlet

O método Soxhlet é utilizado para extrair compostos de matrizes vegetais com solventes orgânicos voláteis por meio de um processo similar à percolação, porém mais eficiente e veloz (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Para este procedimento, o material é envolto por um material poroso e inserido na câmara de extração, a qual se situa acoplada sobre um balão de destilação no qual é posto o solvente a ser aquecido. Assim que o solvente entra em ebulição, seu vapor sobe em um tubo lateral até um refrigerador montado acima da câmara de extração, onde condensa. O líquido então se

precipita gota a gota dentro da câmara de extração até atingir o cotovelo do sifão, de onde retorna para o balão arrastando consigo o material já extraído. O ciclo é repetido até completar-se a extração (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Em indústrias e laboratórios de alimentos, costuma-se reduzir o tempo de extração utilizando vários Soxhlets em série, realizando assim uma série de ciclos simultaneamente (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Uma variação do sistema Soxhlet é o sistema Randall, o qual consiste em primeiramente imergir o cartucho contendo a amostra no solvente em ebulição, facilitando a dissolução imediata dos componentes extraíveis, e então iniciar os procedimentos do método Soxhlet (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Outra variação do aparelho de Soxhlet é um extrator no qual há um filtro de membrana PTFE entre o balão e a amostra. Neste sistema, o vapor do solvente passa através da amostra, condensa e precipita sobre esta novamente, caracterizando uma extração a leito contínua (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

O método destaca-se pela utilização de uma mínima quantidade de solvente. Porém, seu uso é restrito a substâncias termorresistentes. O método tem sido utilizado para a extração de poluentes orgânicos e gorduras de matrizes sólidas (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

#### 2.3.8. *Extração Assistida por Ultrassom*

A técnica de extração com ultrassom consiste na utilização do ultrassom para agredir e romper a estrutura celular e facilitar o processo difusivo. Para isto, sondas de titânio são imersas no meio líquido, e transformam a energia elétrica pulsante recebida em impulsos vibracionais, que em meio gasoso tornam-se ultrassom e em meio líquido provocam cavitação (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Na cavitação, ocorre a formação de milhões de pequenas bolhas, as quais implodem, causando rápida condensação do vapor e por consequência microturbulência, colisão interpartículas em alta velocidade e perturbação dos microporos da partícula, resultando em aceleração da difusão interna. Além disso, dentro do material vegetal, a implosão causa a quebra da estrutura celular, liberando uma maior quantidade de soluto no interior do sólido,

incrementando o gradiente de concentração que por sua vez favorece a difusão (NAVIGLIO, FERRARA, 2008; YANG *et al.*, 2010; PICÓ, 2013; SHIRSATH, SONAWANE, GOGATE *et al.*, 2012 *apud* KOTOVICZ, 2014).

A técnica, que destaca-se pela redução do volume de solventes utilizados pela diminuição do tempo e da temperatura de extração, tem sido aplicada na extração de polifenóis, flavonóides antioxidantes, polissacarídeos, óleo de sementes e produtos naturais (ALESSANDRO *et al.*, 2012; CARRERA *et al.*, 2012; KHAN *et al.*, 2010; LONDOÑO-LONDOÑO *et al.*, 2010; YING *et al.*, 2011; GOULA, 2013; VELIČKOVIĆ *et al.*, 2006; SHIRSATH *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2010 *apud* KOTOVICZ, 2014).

#### 2.3.9. Extração por Pressurização Cíclica

Uma alternativa aos processos de extração anteriormente relatados é a extração por pressurização cíclica. O princípio da técnica consiste na geração de um gradiente de pressão negativo entre o exterior e o interior do sólido, seguida da repentina restauração da condição de equilíbrio inicial. Esta variação na pressão ocorre em ciclos de compressão e descompressão. Na fase de compressão, o solvente é pressurizado e então o sistema é deixado em repouso até que seja atingida a pressão de equilíbrio entre o interior e o exterior do sólido. Após atingido o equilíbrio é realizada a descompressão, o que causa a extração forçada dos compostos não quimicamente ligados à estrutura do sólido. A etapa de descompressão também permite a mistura de solvente e sólido, o que evita o fenômeno de saturação local (NAVIGLIO, FERRARA, 2008).

Segundo o mesmo autor, o princípio da técnica implica em consequências vantajosas: a eficiência da extração usando esta técnica independe da temperatura, o que permite a preservação de compostos termolábeis. Com esta técnica também é possível a exaustão completa da matriz em um curto espaço de tempo, uma vez que a extração não é dependente somente dos fenômenos de difusão e osmose. Além disso, a eficiência da extração independe da afinidade do solvente com o sólido a ser extraído.

Desde seu desenvolvimento, a técnica de pressurização cíclica tem sido utilizada com frequência, principalmente na extração de sólidos de matrizes vegetais, com o objetivo de obter compostos (com princípios ativos) de plantas medicinais, óleos essenciais de frutas cítricas, essências e perfumes. Os extratos alcoólicos obtidos de frutas cítricas tem seu uso particular nas indústrias de bebidas, enquanto que alcalóides, flavonóides, açúcares, óleos, terpenos e glicosídeos extraídos de forma análoga são de interesse para a indústria de alimentos (NAVIGLIO, FERRARA, 2008; KOTOVICZ, 2014). A técnica foi ainda aplicada com outros propósitos além da extração com solvente, tais como inativação de vírus (BRADLEY *et al.*, 2000), hidratação e aromatização de leguminosas (NAVIGLIO *et al.*, 2013) e remoção de volumes “mortos” em sistemas de distribuição de gás (KISHORE *et al.*, 2015).

Ao comparar as principais características de extração assistida por pressurização cíclica com cada uma das técnicas de extração sólido-líquido descritas anteriormente (Tabela 2.1), é possível verificar as vantagens oferecidas pela técnica de pressurização cíclica, em termos de granulometria, tipo de solvente, rendimento, tempo, qualidade e estabilidade do extrato.

TABELA 2.1. COMPARAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO.

Técnica de extração	Granulometria	Solvente	Estabilidade do extrato	Tempo	Qualidade do extrato	Rendimento
<b>Prensagem</b>	Irrelevante	Indiferente	Baixa	Mínimo	Baixa	Completo
<b>Maceração</b>	Importante	Fundamental	Ótima	Longo	Ótima	Completo
<b>Percolação</b>	Importante	Fundamental	Boa	Médio	Boa	Parcial
<b>Soxhlet</b>	Importante	Fundamental	Baixa	Longo	Baixa	Completo
<b>Corrente de vapor</b>	Irrelevante	Indiferente	Baixa	Médio	Baixa	Parcial
<b>Fluido Supercrítico</b>	Importante	Fundamental	Ótima	Médio	Ótima	Parcial
<b>Ultrassom</b>	Irrelevante	Indiferente	Baixa	Médio	Baixa	Completo
<b>ASE</b>	Importante	Fundamental	Baixa	Mínimo	Baixa	Completo
<b>Pressurização Cíclica</b>	Irrelevante	Indiferente	Ótima	Mínimo	Ótima	Completo

FONTE: NAVIGLIO E FERRARA (2008).

Muitas das vantagens oferecidas pela aplicação de pressurização cíclica na extração com solvente, entre elas o aumento do rendimento de extração, são atribuídas ao rompimento das paredes celulares ou tecidos do material que sofrerá a extração, de maneira análoga à extração por ultrassom.

Este fenômeno de ruptura, no entanto, não é suficiente para explicar o efeito positivo na cinética de extração em decorrência da aplicação da técnica. Conforme descrito no capítulo introdutório deste trabalho, para justificar tal aumento as duas suposições mais comuns são que a repetida aplicação de um período de pressurização, alternada com descompressão à pressão atmosférica, poderia provocar ou um efeito de convecção interna nos microporos do sólido, ou então um aumento da taxa de transporte de soluto por difusão. A possibilidade proposta neste trabalho, isto é, de que a pressurização cíclica reduza a resistência convectiva externa em um leito sólido de baixa permeabilidade, não foi abordada em trabalhos anteriores.

#### 2.4. EXTRATORES SÓLIDO-LÍQUIDO INDUSTRIAIS

Segundo Azevedo (1996), nos extratores sólido-líquido convencionais podem ser observados dois mecanismos de extração: a percolação, na qual o solvente flui através do leito de partículas sólidas, e a imersão, em que o sólido simplesmente permanece imerso no solvente, sendo separado no final da extração. Os extratores podem então ser divididos em três grupos, dependendo se o seu mecanismo de extração se trata da percolação, imersão ou da combinação de ambas. A seguir serão apresentados alguns equipamentos industriais de extração, citados freqüentemente em material didático de operações unitárias (MCCABE, SMITH, HARRIOT, 1985; SEADER, HENLEY, ROPER, 2010; TOLEDO, 2007;).

Os equipamentos industriais para a extração sólido-líquido são desenvolvidos tanto para processos em batelada quanto para processos contínuos. O processo da extração pode ainda ser dividido em três tipos: extração em leito fixo, extração em leito móvel e extração com sólidos dispersos. Os equipamentos de extração em leito móvel, são utilizados principalmente para extração de óleo de sementes, e a extração com sólidos



dispersos ocorre com sólidos que tem tamanho de partícula de 200 mesh ou menores. Como estes tipos de equipamentos estão fora do escopo deste trabalho, eles não serão mais citados nesta revisão. Portanto, os exemplos de equipamentos apresentados a seguir se referem apenas à extração em batelada em leito fixo e à extração em regime contínuo.

A extração em batelada pode ser feita de três maneiras: extração em batelada em estágio único, extração multiestágios com fluxo cruzado e extração multiestágios contracorrente. Aplicações típicas do primeiro e segundo tipo de extrator são a produção industrial de açúcar de beterraba e a extração de lipídios utilizando o Soxhlet, respectivamente. Na extração multiestágios com fluxo cruzado o sólido sempre recebe solvente livre de solutos, mas tem como desvantagem o alto consumo de solvente ou alto gasto energético para recuperação do mesmo. A extração pelo sistema “Shanks”, representada na Figura 2.2 é um exemplo de extração sólido-líquido em batelada de leito fixo e em contracorrente. O material sólido é depositado em cada tanque, seguido da percolação de solvente através do leito sólido, semelhante à adsorção em leito fixo. Para obter uma alta concentração de sólidos no solvente é utilizada uma série de tanques ou bateria de extração, o que torna o sistema multiestágios. É importante notar que enquanto o sistema é considerado em batelada em relação ao sólido, ele opera em regime contínuo em relação ao solvente e ao extrato.

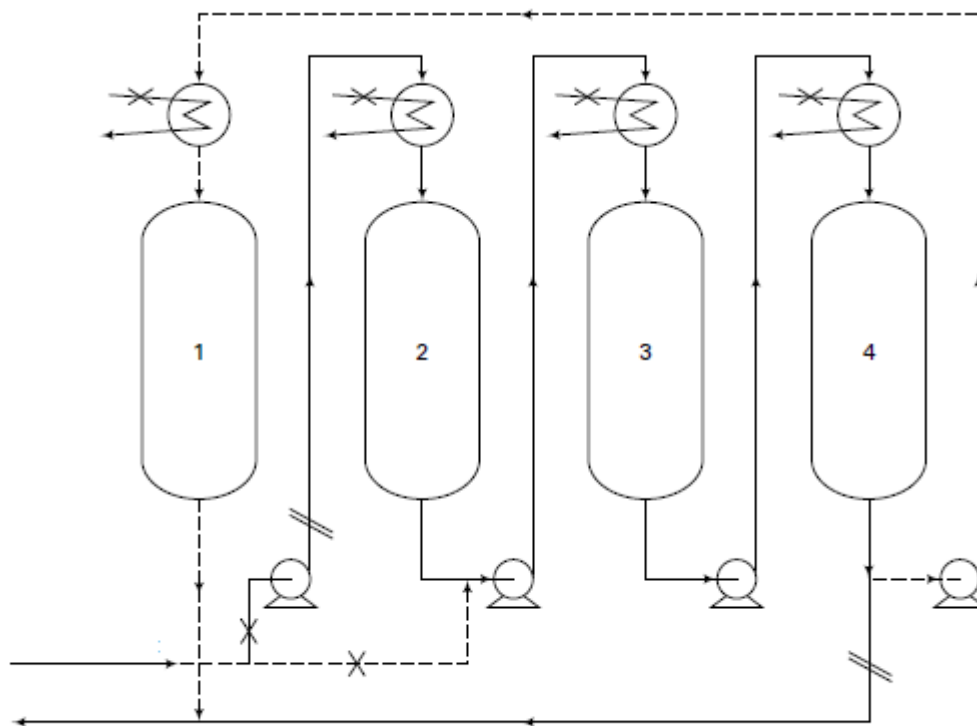


FIGURA 2.2. SISTEMA 'SHANKS' DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO (ADAPTADO DE SEADER, HENLEY, ROPER, 2010).

Quando a extração sólido-líquido precisa ser realizada em grande escala é preferível utilizar um equipamento de extração de regime contínuo em contracorrente usando estágios. Pode ser utilizada uma bateria de extração ou o sistema *Shanks*.

A lixiviação contínua em contracorrente consiste de uma série de unidades em cada uma das quais o sólido da unidade anterior é misturado com o líquido da unidade seguinte e é possível a sedimentação da mistura. O sólido é então transferido para a unidade seguinte e o líquido para a unidade anterior. À medida que o líquido flui de unidade para unidade torna-se enriquecido no soluto, enquanto que o sólido transportado em direção oposta torna-se empobrecido no soluto. Sendo assim, o sólido descarregado em uma das extremidades da unidade de extração encontra-se praticamente livre de soluto, e a solução saindo na outra extremidade é concentrada no soluto. A eficácia da extração depende da quantidade de solvente e do número de unidades. A princípio, o soluto não extraído pode ser reduzido para qualquer quantidade desejada, se uma quantidade suficiente de solvente e um número adequado de unidade são utilizados. Qualquer misturador e sedimentador disponível pode

ser empregado para compor as unidades individuais em um sistema contracorrente de lixiviação.

Um exemplo de extrator industrial contínuo, o qual remove o soluto da matriz sólida por percolação é o DDS (*De Danske Sukker-fabriker*). Neste tipo de equipamento os sólidos são transportados por roscas helicoidais no sentido contrário do solvente líquido, o qual flui por gravidade. Um modelo alternativo de extrator contínuo, mas que opera por imersão é o difusor Kennedy. Este equipamento é dotado de uma série de reservatórios com formato de semi-esferas onde a mistura sólido-líquido encontra-se em contato. Em cada reservatório estão presentes dispositivos com pás perfuradas que impelem o sólido, mas não o líquido, para o reservatório seguinte. O líquido flui por gravidade na direção oposta ao deslocamento do sólido (AZEVEDO, 1996).

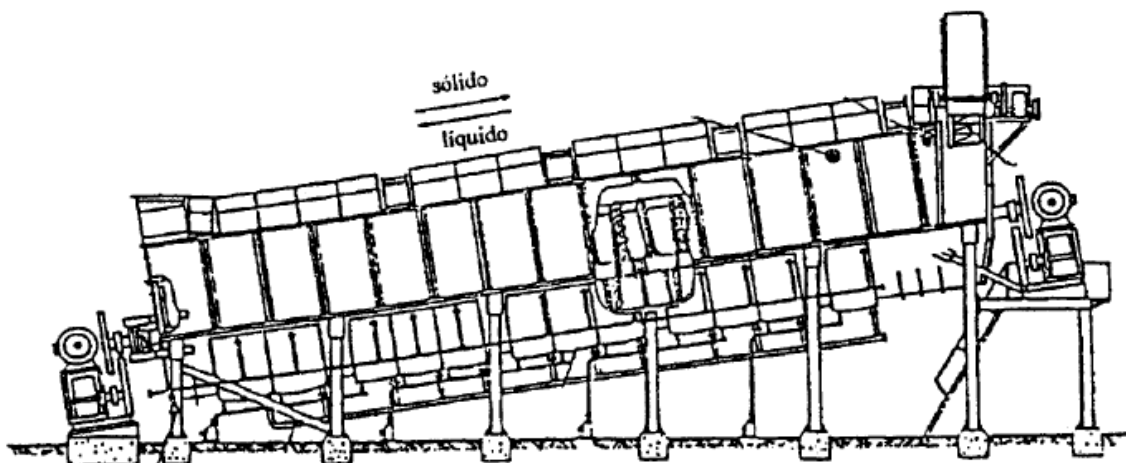


FIGURA 2.3. EXTRATOR DDS. (ADAPTADO DE AZEVEDO, 1996).

## 2.5. ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E DIMENSIONAMENTO DE EXTRATORES SÓLIDO-LÍQUIDO

Esta seção abordará alguns fundamentos da extração realizada em sistemas multiestágios, como o sistema *Shanks* descrito na seção anterior. A Figura 2.4 apresenta um esquema de sistema de extração sólido-líquido em estágios.

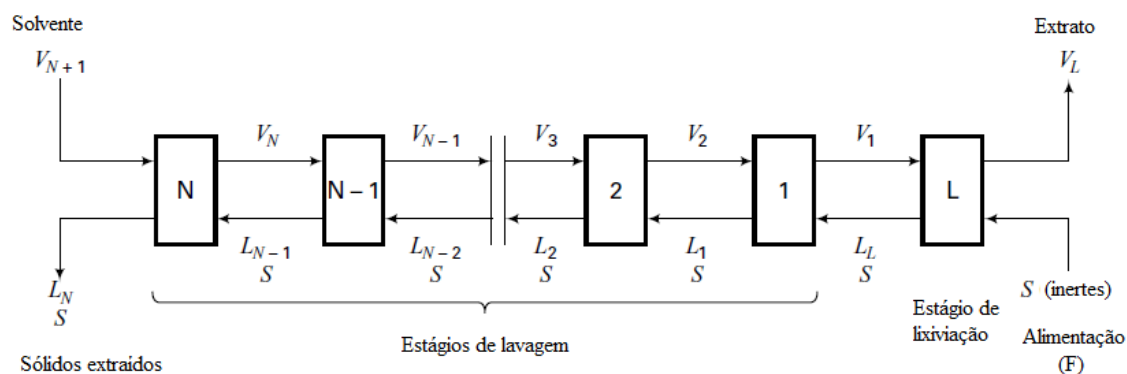


FIGURA 2.4. SISTEMA DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO CONTRACORRENTE DE ESTÁGIOS IDEIAIS (ADAPTADO DE SEADER, HENLEY, ROPER, 2010).

Em um sistema de diversos estágios, é necessário que as fases estejam em contato por um tempo suficiente para que o equilíbrio do processo seja estabelecido. Quando o equilíbrio é alcançado em cada estágio do processo, os estágios são definidos como ideais. Caso contrário, é possível definir uma eficiência de estágio, que é fornecida pela razão entre a concentração de soluto na fase líquida no final do estágio e a concentração de soluto nesta mesma fase durante o equilíbrio. Nesse sentido, um estágio ideal é considerado 100% eficiente.

Na prática, a idealidade do processo dificilmente é alcançada, uma vez que a taxa de extração se torna cada vez mais lenta à medida que o processo se aproxima do equilíbrio. Mesmo assim, o estudo do processo considerando estágios ideais ainda é essencial para o dimensionamento de extratores sólido-líquido. Para determinar o número de estágios reais, é comumente utilizado o número de estágios ideais e um fator de eficiência do processo, baseado na experiência ou em testes (BLACKADDER, NEDDERMAN, 2004).

É necessário dar atenção especial à corrente do subfluxo (definida na seção 2.2). Esta corrente pode ser considerada como uma mistura entre os sólidos inertes e uma quantidade de solução residual, que é considerada como retida nos sólidos. Essa quantidade, normalmente expressa em massa de solução por massa de substâncias inertes, é chamada de retenção. Assim, em um determinado estágio, a transferência de massa ocorre entre a solução retida no subfluxo e a corrente de extrato que entram neste estágio. Conforme ressalta Blackadder e Nedderman (2004), o estágio ideal “é aquele no qual a

solução retida no subfluxo tem exatamente a mesma composição que o grosso da solução que forma o extrato correspondente”.

A quantidade de solução retida nos sólidos é função de outras características do sistema, incluindo a técnica utilizada, o estado de subdivisão do sólido, e a viscosidade e tensão superficial da solução (BLACKADDER, NEDDERMAN, 2004). Os chamados dados de retenção são essenciais para obtenção das correntes de subfluxo.

## 2.6. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio em um processo de extração podem ser expressos em diferentes tipos de diagramas. Em extração líquido-líquido é comum expressá-los na forma de um triângulo equilátero, em que cada vértice representa um componente puro. Outra alternativa é o diagrama de coordenadas retangulares. Um tipo de diagrama utilizado em extração líquido-líquido, e também conveniente para dados de extração sólido-líquido, é o triângulo retângulo. Esta seção trará uma breve descrição de como utilizar este diagrama para expressar o equilíbrio em extração sólido-líquido.

Neste diagrama o sólido inerte será representado por  $B$ . Os catetos representam o soluto ( $A$ ) e o solvente ( $S$ ), sendo estes suficientes para preencher o diagrama. A Figura 2.5 apresenta um exemplo deste tipo de diagrama, onde  $V$  é a corrente que representa o extrato;  $L$  a corrente que representa o subfluxo;  $x_A$  a fração mássica do soluto na corrente  $L$ ;  $x_S$  a fração mássica do solvente na corrente  $L$ ;  $y_A$  representa a fração mássica do soluto na corrente  $V$  e  $y_S$  é a fração mássica do solvente na corrente  $V$ .

Como as correntes  $V$  denotam o extrato, o qual é considerado livre de sólidos inertes, todas as correntes do extrato são marcadas sobre a hipotenusa do diagrama triangular (onde  $B=0$ ). A localização das correntes do subfluxo no diagrama é mais complexa. A marcação depende dos dados de retenção, comumente na forma de massa de solução retida sobre massa de substâncias inertes. Esses dados são obtidos para várias composições de solução. Para marcar um ponto  $L$  que corresponda a um estágio  $V$ , é traçada a reta  $VB$ , e utilizada a regra da alavanca, igualando o valor da retenção com a razão ( $LB /$

VL'). O procedimento é repetido para cada estágio para obter a curva de subfluxo.

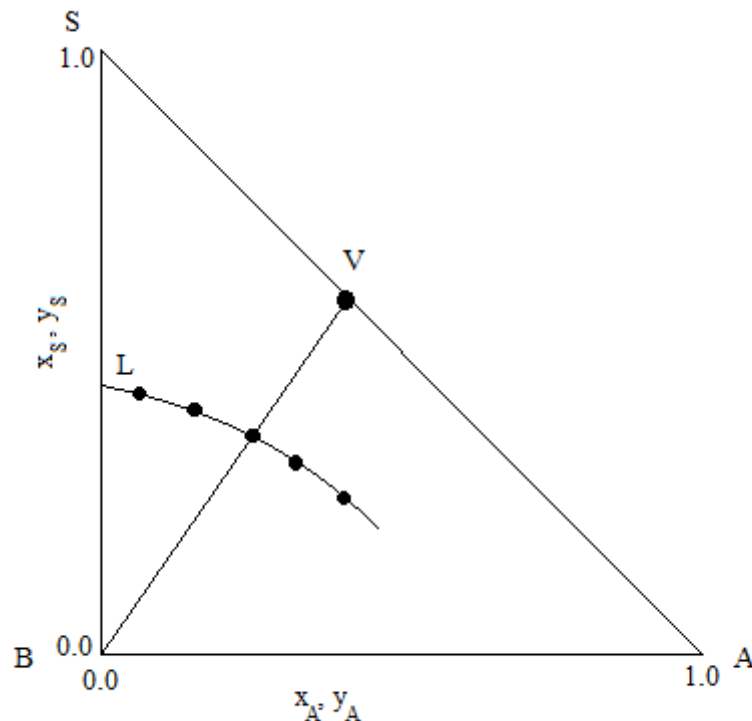


FIGURA 2.5. DIAGRAMA TIPO TRIÂNGULO RETÂNGULO PARA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO. FONTE: BLACKADDER E NEDDERMAN, 2004.

Existem dois casos particulares na marcação das correntes de subfluxo. Quando é considerado que a retenção  $k$  independe da concentração do substrato, cálculos a partir de balanços materiais mostram que uma linha de subfluxo pode ser traçada unindo os pontos  $(0, k(k+1))$  e  $(k(k+1), 0)$ . Se a retenção do solvente no sólido inerte for constante, independentemente da quantidade de soluto dissolvido na solução, pode ser traçada uma reta que passa pelo vértice do soluto puro e pelo ponto  $(0, k(k+1))$ .

Uma vez traçada a curva de subfluxo, podem ser realizados os procedimentos comuns para determinação de número de estágios ideais necessários para o processo. Esta determinação pode ser feita utilizando métodos algébricos ou métodos gráficos.

Existem alternativas ao diagrama triangular descrito para representar graficamente o equilíbrio no processo de extração. Dentre tais alternativas estão os diagramas em coordenadas retangulares de Ponchon-Savarit e

McCabe-Thiele, escolhidos para expressar o equilíbrio de extração neste trabalho. O diagrama de Ponchon-Savarit apresenta a retenção de solução por inerte, na sua forma inversa  $N$ , em razão da fração mássica de solução nas fases sólida e líquida (como não há inerte na fase líquida, procede que  $N=0$ ). Por sua vez, o diagrama de McCabe-Thiele apresenta a fração mássica de solução na fase sólida em função da fração mássica de solução na fase líquida.

## 2.7. MODELOS CINÉTICOS EMPÍRICOS E MODELOS DE EQUILÍBRIO

A partir das informações obtidas de um estudo experimental e de modelagem de cinética de extração é possível determinar as taxas de transferência de massa e compreender a importância de cada mecanismo de extração. Além da melhor compreensão fenomenológica, esse tipo de estudo é fundamental para simular a cinética de extração em extratores batelada industriais, bem como para otimizar variáveis de interesse no processo, como rendimento, tempo e custo de operação.

Os modelos tipicamente utilizados para descrever a dinâmica de um processo de extração são enquadrados em uma entre duas categorias: modelos puramente difusivos ou modelos empíricos/semi-empíricos de equilíbrio, que serão os modelos utilizados neste trabalho. Os modelos puramente difusivos, embora não sejam foco deste trabalho, foram descritos e utilizados com sucesso no trabalho de Kotovicz (2014) para descrever a cinética de extração de solúveis de erva-mate.

Os modelos empíricos ou semi empíricos de equilíbrio se baseiam na diferença entre a concentração em um tempo  $t$  e a concentração de equilíbrio para prever como a taxa de extração varia durante o processo. O expoente da diferença entre as concentrações evidencia a ordem do modelo, que geralmente é de primeira ordem (Equação 2.1) ou de segunda ordem (Equação 2.2).

$$\frac{dy_A}{dt} = k (y_{Ae} - y_A) \quad (2.1)$$

$$\frac{dy_A}{dt} = k(y_{Ae} - y_A)^2 \quad (2.2)$$

onde:  $y_A$  é a concentração de soluto na fase líquida,  $y_{Ae}$  é a concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio, e  $k$  é a constante cinética de primeira ordem ou segunda ordem.

A solução das Equações (2.1) e (2.2) podem ser obtidas analiticamente, e são dadas pelas expressões algébricas abaixo (Equação 2.3 representa a solução da EDO 2.1; Equação 2.4 representa a solução da EDO 2.2;), sendo  $y_{Ai}$  a concentração de soluto na fase líquida no início do processo (ou seja, quando  $t=0$ ).

$$y_A = y_{Ae} - (y_{Ae} - y_{Ai}) \exp(-kt) \quad (2.3)$$

$$y_A = \frac{y_{Ae}(y_{Ae} - y_{Ai})kt + y_{Ai}}{1 + (y_{Ae} - y_{Ai})kt} \quad (2.4)$$



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO E SOLVENTE

A erva-mate utilizada para os experimentos de extração foi a erva-mate comercial 'Fontana', produzida pela Chás Real. O produto comercial trata-se de folhas de erva mate moídas e secadas por processo convencional. As folhas processadas foram caracterizadas quanto à umidade por pesagem inicial e secagem em estufa (400/2ND, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil) a 105 °C por 24 horas.

As folhas de erva-mate foram submetidas a uma classificação granulométrica utilizando peneiras de malha 12 e 20 da série Tyler. Os ensaios de classificação foram realizadas em triplicata. O material retido na peneira de malha 20 foi separado para ser utilizado nos experimentos de extração. O diâmetro médio das partículas discóides retidas foi determinado a partir da média aritmética da abertura da tela da peneira em que o material ficou retido e a abertura da peneira anterior a esta. Este cálculo forneceu um diâmetro médio das partículas de  $1,13 \times 10^{-3}$  m (raio médio de  $0,65 \times 10^{-3}$  m). Trabalhos anteriores (KOTOVICZ, 2014; JENSEN; ZANOELO, 2012) realizaram a determinação da espessura da mesma matéria-prima utilizando um micrômetro digital, o que revelou que as folhas desidratadas de erva-mate apresentam uma espessura de aproximadamente  $0,23 \times 10^{-3}$  m.

Em trabalho anterior (KOTOVICZ, 2014) também foi determinada a quantidade de solutos totais inicialmente presentes no sólido ( $x_0$ ), por meio da extração exaustiva com solvente (água bidestilada). Os autores obtiveram uma fração mássica de solutos no sólido seco de aproximadamente 0,42 kg de solúveis por kg de sólido seco. Este resultado foi avaliado novamente no presente trabalho, seguindo o mesmo procedimento descrito no trabalho anterior, com exceção do tempo de extração: neste caso, a extração teve duração de 9 h, com substituição do solvente a cada 3 h. Apesar desta alteração no procedimento, a fração mássica obtida foi a mesma (aproximadamente 0,42). Ressalta-se que, visto que os extratos de interesse na indústria alimentícia são obtidos com água, os experimentos de extração

conduzidos nesta investigação sempre empregaram água bidestilada como solvente.

### 3.2. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ERVA-MATE EM LEITO EMPACOTADO PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO

Os experimentos para determinação da cinética de extração foram conduzidos em um recipiente cilíndrico de polycarbonato com volume interno igual a  $6 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ . Para realização dos ensaios foram confeccionados sachês com papel filtro (gramatura  $80 \text{ g m}^{-2}$ ), onde foi inserida uma massa (de 1,5; 3; 4,5 ou 6 g) de erva-mate, com 8% de umidade em base úmida ( $X/100$ ), obtida de acordo com o item 3.1. A câmara foi alimentada com 30 g de água destilada, e uma vez alcançada a temperatura desejada um sachê foi inserido na mesma. A partir deste instante que caracteriza o início da extração, a câmara foi selada na extremidade superior com um pistão interno, que pode ser pressionado ou relaxado para ajustar a pressão desejada do sistema, calculada relacionando a pressão e a altura do pistão pela Lei de Boyle. No caso dos experimentos de cinética com pressurização cíclica foi utilizada uma frequência de ciclos de 1:600, o que significa que por todo o período de extração a câmara foi ciclicamente mantida por 300 s na pressão de interesse e por 300 s adicionais a pressão atmosférica (91,4 kPa). O sistema de extração aqui descrito é apresentado na Figura 3.1.

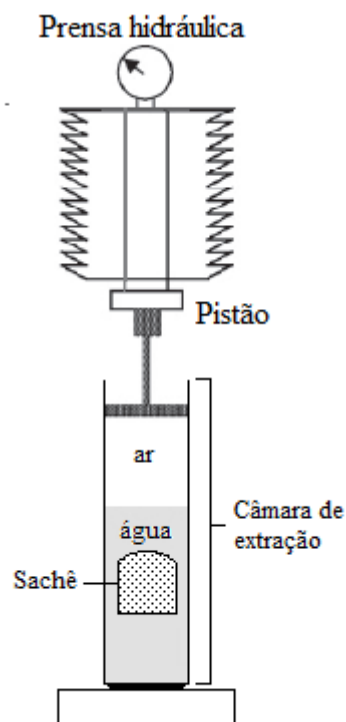


FIGURA 3.1. ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM LEITO EMPACOTADO SOB PRESSÃO CONSTANTE OU ASSISTIDO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA.

A temperatura do meio de extração foi mantida constante mantendo toda a câmara de extração imersa em um banho ultratermostático (SL 152/10, Solab, Piracicaba) com controle PID de temperatura. A temperatura da dispersão sólido-líquido no interior da câmara foi monitorada com um termopar tipo K conectado a um "*data logger*" (TH-060, Instrutherm, São Paulo, Brasil). Os tempos de extração adotados no estudo foram de 3600 s, 7200 s, 10800 s, 14400 s, 18000 s, 21600 s e 25200 s. No final de cada extração foram retiradas duas amostras de  $5 \times 10^{-3}$  kg da fase líquida, para assim determinar a concentração de soluto na fase líquida. Foram coletadas ainda duas alíquotas (de  $1,5 \times 10^{-3}$  kg) adicionais: uma 2400 s antes do tempo final de cada extração, e outra 1200 s antes do tempo final. A fração mássica de soluto na fase líquida foi determinada por método gravimétrico convencional (AOAC, 1990), isto é, pela diferença entre a massa de amostra, medida em balança analítica (AG200, Gehaka, São Paulo, Brasil), antes e depois de secagem em estufa a 105 °C por 24 h.

Os fatores de interesse considerados no estudo de equilíbrio foram a temperatura, a pressão utilizada durante a fase de compressão e a razão sólido/solvente. Foram avaliados 3 níveis de temperatura (17 °C; 32 °C e

47 °C), 2 níveis de pressão (182,8 kPa e 365,6 kPa) e 4 níveis de razão sólido/solvente (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20). As condições detalhadas de cada ensaio experimental, assim como as frações mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida para as condições examinadas, são reportadas na Tabela 4.2, seção 4.2.

### 3.3. ENSAIOS DE RETENÇÃO DE SOLVENTE NA FASE SÓLIDA DOS LEITOS EMPACOTADOS

Foram realizados ensaios adicionais de extração para determinar a massa de solvente retida pela fase sólida, representada por  $M$  (kg solvente/kg inerte). O procedimento de extração foi similar ao descrito na seção anterior, porém sem coleta de amostras. A pressão utilizada durante a pressurização cíclica foi de 182,8 kPa, e as temperaturas avaliadas foram de 17 °C e 47 °C. As razões sólido/solvente utilizadas foram as mesmas da descrição na seção anterior (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20). Ao final de 25200 s o sachê contendo as folhas de erva-mate foi retirado da câmara de extração e drenado por gravidade durante 120 s. A massa de solvente retida foi então determinada por pesagem do sachê antes e depois de secagem em estufa a 105 °C por 24 h. Cada ensaio foi realizado em duplicata.

A fim de verificar o efeito da temperatura e da razão sólido/solvente, os dados obtidos de retenção de solvente ( $M$ ) foram comparados por meio do teste- $t$  de Student a 5% de significância. Como este mesmo teste estatístico foi aplicado de maneira análoga para verificar a influência de outros fatores sobre diferentes respostas ao longo deste trabalho, a seção (3.4) será particularmente dedicada a detalhar esse procedimento de análise de efeitos por meio do teste- $t$ .

### 3.4. COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA

Para determinar se, em um nível de significância ( $\alpha$ ), há diferença entre duas respostas genéricas  $A_1$  e  $A_2$ , obtidas sob condições distintas, foi inicialmente estimada a diferença absoluta entre as mesmas (Equação 3.1) e a incerteza  $U_A$  associada a esta diferença (Equação 3.2). Se a diferença entre os

valores das respostas é maior que a incerteza associada assume-se que as respostas diferem estatisticamente, considerando o nível de significância empregado.

$$\Delta A = |A_1 - A_2| \quad (3.1)$$

$$\Delta U_A = \sqrt{(U_{A1})^2 - (U_{A2})^2} \quad (3.2)$$

A incerteza de cada resposta foi sempre obtida multiplicando-se o desvio padrão das mesmas pelo parâmetro *t*-student, o qual é dependente do grau de liberdade e do nível de significância desejado.

### 3.5. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA EXTRAÇÃO EM LEITO EMPACOTADO

Os dados de equilíbrio obtidos neste estudo foram apresentados na forma diagramas retangulares de McCabe-Thiele e Ponchon-Savarit. A construção dos diagramas exigiu determinar a fração mássica de soluto em ambas as fases, além da determinação da massa de solução retida por sólido inerte, representada pelo seu inverso, *N*, no diagrama de Ponchon-Savarit. As letras *x* e *y* foram utilizadas para designar as frações mássicas nas fases sólida e líquida, respectivamente, e os subscritos A, B e C para representar soluto, inerte e solvente, respectivamente. Cabe ressaltar, como já mencionado na seção 2.8, a fração mássica de soluto na fase sólida é considerada em base livre de inerte.

#### 3.5.1 Determinação da fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida

A determinação da fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio foi determinada por meio da estimação do parâmetro  $y_{Ae}$  do modelo cinético de primeira ordem (Equação 3.3). O ajuste de  $y_{Ae}$  e *k* (constante cinética) foi feito simultaneamente por aplicação do método de otimização de Levenberg-Marquardt para minimização da soma do quadrado dos resíduos, os

quais representam a diferença absoluta entre valores de  $y_A$  (fração mássica de soluto na fase líquida em um tempo  $t$  de extração) experimentais e calculados.

$$y_A = y_{Ae} [1 - \exp(-kt)] \quad (3.3)$$

As frações mássicas de soluto na fase líquida no equilíbrio, calculadas nas distintas condições experimentais, foram comparadas entre si a um nível de significância de 5%, conforme definido no item 3.4.

### 3.5.2. Determinação da fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio e cálculo da retenção de solução por inerte

Para determinação de  $x_{Ae}$  e  $N$  foram determinados individualmente a massa de soluto, inerte e solvente restantes na fase sólida após extração até uma condição de equilíbrio. Nestes cálculos considera-se que a fração mássica de soluto total, presente inicialmente no sólido seco, era de 0,42. Como anteriormente explicado, este valor foi determinado experimentalmente neste trabalho por extração exaustiva.

A determinação de soluto na fase sólida foi determinada por um balanço de massa para o soluto, dado pela Equação (3.4), considerando a câmara de extração como volume de controle. O primeiro termo do lado direito da igualdade nesta expressão representa a massa de soluto inicialmente encontrada no sólido, enquanto que o segundo é a massa de soluto transportada para a fase rica em solvente.

$$m_A = 0.42m_L - [m_{Ci} - M(1 - 0.42)m_L] [y_{Ae} / (1 - y_{Ae})] \quad (3.4)$$

Na Equação (3.4),  $m_A$  é a massa de soluto na fase sólida no equilíbrio,  $m_L$  é a massa seca de folhas de erva-mate alimentada na câmara de extração,  $m_{Ci}$  é a massa inicial de solvente, e  $M$  representa a razão entre a massa de solvente retida na fase sólida por massa de inerte.

A massa de inerte ( $m_B$ ) na fase sólida, constante durante o ensaio de extração, e a massa de solvente retida no sólido ( $m_C$ ) são prontamente estimadas pelas Equações (3.5) e (3.6), respectivamente.

$$m_B = (1 - 0.42)m_L \quad (3.5)$$

$$m_C = Mm_B \quad (3.6)$$

Uma vez conhecidos  $m_A$ ,  $m_B$  e  $m_C$ , a fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio, e o inverso da razão entre a massa de solução retida e a massa de inerte podem ser estimados pelas Equações (3.7) e (3.8), respectivamente.

$$x_{Ae} = \frac{m_A}{m_A + m_C} \quad (3.7)$$

$$N = \frac{m_B}{m_A + m_C} \quad (3.8)$$

### 3.6. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE

Nesta etapa foram realizados experimentos em duplicata sob 7 condições experimentais distintas. O objetivo primário de tais ensaios era determinar o efeito da velocidade de agitação da dispersão erva-mate/água sobre a cinética de extração com pressurização cíclica e pressão constante. Esta estava teve como propósito maior, com base nos resultados obtidos, propor um mecanismo de transporte de soluto que possa explicar o efeito dos ciclos de pressão sobre a cinética.

A Tabela 3.1 apresenta as condições de operação, (i.e.; frequência de ciclos, quando aplicável e velocidade de agitação) para cada condição experimental.

TABELA 3.1. CONDIÇÕES DE PRESSÃO E AGITAÇÃO NOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS EM ÁGUA.

Experimento	Tipo de pressurização	S (rpm)
1	Cíclica ( $1:600\text{ s}^{-1}$ )	0
2	Cíclica ( $1:600\text{ s}^{-1}$ )	150
3	Cíclica ( $1:600\text{ s}^{-1}$ )	500
4	Cíclica ( $1:600\text{ s}^{-1}$ )	1500
5	Cíclica ( $1:600\text{ s}^{-1}$ )	2000
6	Constante	1500
7	Constante	2000

Embora nestes ensaios também tenham sido utilizadas folhas comerciais erva-mate da marca 'Fontana', produzida pela Chás Real, nesta etapa a umidade inicial ( $X/100$ ) das mesmas obtida foi igual a  $2,7 \pm 0,9\%$  em base úmida. Este resultado foi alcançado por método gravimétrico, como explicado no item 3.1.

Os experimentos de cinética de extração foram conduzidos na mesma câmara descrita no procedimento de extração do item 3.2, e seguiu o mesmo método de pressurização. A exceção se aplica aos ensaios 6 e 7, em que o sistema foi mantido à pressão constante de 182,8 kPa (ausência de ciclos de compressão e descompressão).

A agitação na câmara foi promovida por um agitador magnético (Q241M, Quimis, Diadema, Brasil) com seletor de velocidade, que quando acionado provocava a rotação desejada de uma barra magnética localizada no fundo da câmara de extração. As frequências de rotação indicadas pelo agitador foram calibradas por comparação de medidas feitas com um tacômetro digital (MDT-2238A, Minipa, São Paulo, Brasil).

A utilização do equipamento de agitação demandou um procedimento alternativo de controle de temperatura em relação ao já empregada no item 3.2 (ensaios de extração em leito compactado). A temperatura neste sistema foi mantida por troca de calor com água destilada circulando em uma camisa externa a câmara de extração. Uma bomba peristáltica (modelo 1001, Milan, Colombo, Brasil) foi utilizada para circular a água entre a camisa externa e uma serpentina imersa no banho ultratermostático já descrito (SL 152/10, Solab, Piracicaba). A temperatura da massa de solvente alimentado (30 g de água) no interior da câmara de extração foi monitorada por um termopar, e quando



atingido o valor constante de 32 °C, foi inserida a massa desejada de erva-mate ( $0,75 \times 10^{-3}$  kg). Um total de 66 medidas de temperatura foram feitas nestes ensaios com sólidos dispersos no solvente, com média estimada em  $32,0 \pm 0,3$  °C.

A fim de conduzir os experimentos em velocidade relativas das partículas diferentes de zero (o que significa ter as partículas movimentando-se em velocidades diferentes da do solvente), a massa de erva-mate alimentada na câmara foi previamente inserida em uma esfera construída com tela metálica. A malha da tela era ligeiramente menor que o tamanho das partículas de erva-mate, e de volume suficiente para evitar compactação do leito.

Os tempos de extração adotados foram de 600 s, 1200 s, 1800 s, 2400 s, 3000 s e 3600 s. O procedimento de amostragem seguiu conforme o descrito no item 3.2. A Figura 3.2 apresenta um esquema do aparato e equipamentos periféricos utilizados, para melhor clareza.

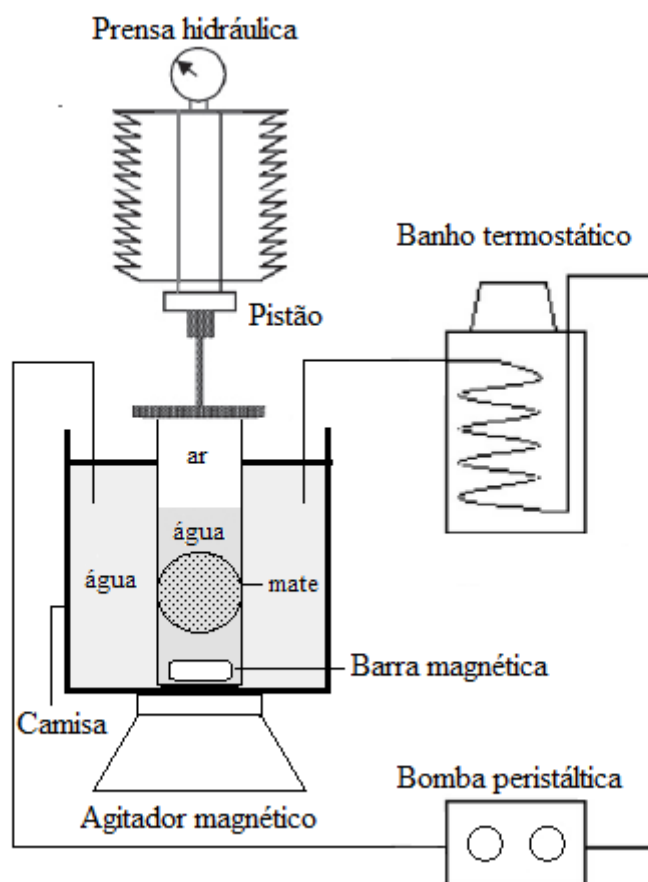


FIGURA 3.2. ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM LEITO DISPERSO (E PERIFÉRICOS) SOB PRESSÃO CONSTANTE OU ASSISTIDO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA.

### 3.7. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO MÁSSICA NO EQUILÍBRIO NA FASE AQUOSA E NO SÓLIDO SECO NA EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE

De forma análoga ao que havia sido feito no caso da extração em leito empacotado, a determinação de  $y_{Ae}$  foi feita por ajuste de parâmetros de um modelo simplificado de extração. Em particular, foram realizados testes preliminares ajustando os dados cinéticos experimentais a um modelo de primeira ordem (Equação 3.3) e a um de segunda ordem (Equação 3.9). A partir destes testes optou-se por utilizar o modelo de segunda ordem nesta etapa do trabalho, uma vez que o modelo de primeira ordem apresentou ajuste inferior. O procedimento de ajuste envolveu novamente o método de otimização de Levenberg-Marquardt, e uma função objetivo representada pela soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e calculados de  $y_A$ .

$$y_A = \frac{(y_{Ae})^2 kt}{1 + kt} \quad (3.9)$$

Trabalhos anteriores em leitos empacotados apontam que a pressurização cíclica tem influência na cinética e no equilíbrio do processo de extração (KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; ORTIZ, BENINCÁ, ZANOELO, 2015). Por esta razão, o procedimento de ajuste de  $k$  e  $y_{Ae}$  foi aplicado separadamente para os experimentos 1 a 5, com pressurização cíclica, e os experimentos 6 e 7, conduzidos à pressão constante. O único aspecto variável dentro de cada subconjunto de experimentos foi a velocidade de agitação  $S$ . Embora seja esperado que a velocidade de agitação influencie a resistência à transferência de massa (e por consequência o valor das constantes cinéticas), tal variável não deve ter efeito sobre a fração mássica de soluto no equilíbrio. Devido a este fato, uma única constante de equilíbrio foi ajustada para cada subconjunto, enquanto que as constantes cinéticas ajustadas totalizam cinco no primeiro conjunto e duas no segundo, claramente correspondentes a cada condição experimental. Com o propósito de verificar o efeito dos fatores

investigados (S e aplicação ou não de pressurização cíclica), os parâmetros ajustados nas diferentes condições foram comparados estatisticamente entre si aplicando o procedimento descrito em detalhe na seção 3.4.

Para determinar a fração mássica de soluto no sólido seco ( $x_m$ ) foi utilizada uma relação proveniente de um balanço de massa do soluto na câmara de extração seguido de manipulações algébricas (Equação 3.10), conforme descrito por Kotovicz (2014). Esta relação é válida tanto para a condição de equilíbrio como para a condição de não-equilíbrio.

$$x_m = \frac{0.42(1-X) - (y_A / \beta)}{(1-X) - (y_A / \beta)} \quad (3.10)$$

Na Equação (3.10)  $X$  representa a umidade em base úmida em decimal e  $\beta$  é a razão entre a massa de sólido úmido e solvente inicialmente alimentados na câmara de extração.

É importante ressaltar que a fração mássica de soluto na fase sólida calculada em leito empacotado ( $x_{Ae}$ ) difere da estimada com sólidos dispersos no solvente ( $x_m$ ). No primeiro caso, a variável denota a razão entre a massa de soluto e massa de solução retida no sólido durante a extração (ver Equação 3.7), enquanto que no segundo tem-se a massa de soluto por massa de sólido seco, onde a massa de sólido seco é a soma de inertes presentes no sólido com a massa de soluto restante.

### 3.8. MODELAGEM DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE

O modelo utilizado para descrever o processo de extração com sólidos dispersos é um modelo clássico de difusão bidimensional em regime transiente, que parte da segunda lei de Fick (Equação 3.11). As partículas de erva-mate foram tratadas como discos, ou cilindros finitos, de raio  $R$  e espessura  $Z$  ( $R=0,65 \times 10^{-3}$  m;  $Z=0,23 \times 10^{-3}$  m, conforme seção 3.1) em um sistema de coordenadas cilíndricas  $r \times z$ . O centro da partícula está localizado em  $r=0$  e  $z=Z/2$ .

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \right) \quad (3.11)$$

Este modelo, apesar de seu uso geral, possui algumas simplificações: *i)* o soluto está uniformemente distribuído pelo sólido antes do início da extração; *ii)* a concentração de soluto em diferentes pontos no interior do sólido não tem influência na difusividade da solução; *iii)* não existe variação de volume do sólido devido a sorção de solvente ou remoção de soluto; *iv)* os fragmentos de folhas foram considerados cilindros curtos que apresentam a fração mássica idêntica de soluto em qualquer posição azimutal por todo o período de extração, ou seja, a fração mássica de soluto, em dado tempo de extração, é a mesma em qualquer posição angular de um raio  $r$ .

As simplificações acima definem a condição inicial (Equação 3.12) e as condições de simetria (Equações 3.13 e 3.14):

$$x = x_o \quad (\text{a } t=0) \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = 0 \quad (\text{a } r=0 \text{ e } t>0) \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (\text{a } z=Z/2 \text{ e } t>0) \quad (3.14)$$

O efeito da convecção sobre o transporte de massa do soluto foi expresso na forma de condições de contorno definidas pelas Equações (3.15) e (3.16):

$$\frac{\partial x}{\partial r} = -\frac{h}{D} (y_{es} - y_A) \quad (\text{a } r=R \text{ e } t>0) \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = -\frac{h}{D}(y_{es} - y_A) \text{ (a } z=0 \text{ e } t>0) \quad (3.16)$$

onde  $h$  é o coeficiente convectivo de transporte de soluto,  $D$  é a difusividade da solução rica em soluto no interior do sólido,  $y_A$  representa a fração mássica de soluto no seio da fase líquida, e  $y_{es}$  representa a fração mássica de soluto na camada líquida em contato com a superfície do sólido. O último termo descrito,  $y_{es}$ , foi obtido a partir da de fração mássica de soluto na fase sólida calculada para a superfície do sólido (em  $r=R$  e/ou  $z=0$ ), utilizando a relação da equação 3.10.

A Equação (3.11), considerando as condições de contorno descritas, foi resolvida numericamente utilizando o método das linhas. Um método de diferenças finitas central foi aplicado na direção  $z$  para transformar a Equação (3.11) em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) que tem o tempo  $t$  como variável independente. O sistema de EDOs foi resolvido pelo método numérico de Euler, implementado em uma rotina computacional em software comercial. Para evitar erros de natureza numérica na resolução das equações, foi implementado, na mesma rotina, um método de redução do tamanho do passo nas dimensões  $r$ ,  $z$  e tempo  $t$ . Os passos de cada dimensão foram reduzidos até que a diferença entre a fração mássica de soluto na fase sólida ( $x_m$ ) obtida com o passo atual e a fração mássica obtida com o passo anterior fosse menor que um milésimo da fração mássica de soluto inicial na fase sólida (isto é,  $<0,001 x_0$ ).

Uma vez que os coeficientes de transporte  $h$  e  $D$  tratam-se de parâmetros desconhecidos, tornou-se necessário acoplar este sistema de EDOs a uma rotina de estimação de parâmetros, desenvolvida para o mesmo software. Tal rotina envolveu o método Simplex de otimização, e utilizou como função objetivo a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e calculados da fração mássica de soluto no sólido ( $x_m$ ). O valor calculado de  $x_m$  para cada instante foi obtido integrando os valores de fração mássica na fase sólida em cada posição,  $x(r,z)$ , por meio da regra numérica dos trapézios.

Em uma condição de extração em que podem ser estimados valores para os coeficientes  $h$  e  $D$ , a fim de se avaliar a relação entre as resistências

difusiva e convectiva, é possível calcular o número de Biot pela Equação (3.17):

$$Bi = \frac{h(V/A)}{D} \quad (3.17)$$

onde  $V$  e  $A$  representam o volume e a área da partícula discóide de erva-mate respectivamente. A razão  $V/A$  é prontamente obtida em função do raio e da espessura da partícula a partir da Equação (3.18):

$$\frac{V}{A} = \frac{\pi R^2 Z}{2\pi(R^2 + RZ)} \quad (3.18)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA E UMIDADE

A Tabela 4.1 apresenta os resultados referentes à classificação granulométrica das folhas de erva-mate processadas, matéria-prima deste estudo. Com o intuito de reduzir a incerteza do diâmetro médio das partículas utilizadas nos experimentos, apenas a fração retida na peneira de malha 20, correspondente a 1/4 da massa total do produto comercial, foi empregada nos ensaios de extração.

TABELA 4.1. RESULTADOS DA CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MATERIAL SÓLIDO A SER UTILIZADO NOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO.

Peneira	massa retida (%)	desvio padrão (%)
Malha 12	6,81	2,95
Malha 20	26,64	1,76
Fundo	66,55	4,00

Como mencionado no capítulo anterior a umidade dos lotes de erva-mate empregada nos ensaios de extração em leito empacotado e com sólidos dispersos, determinadas por gravimetria, apresentaram valores diferentes. No primeiro caso foi obtida uma umidade de aproximadamente  $8,04 \pm 0,07\%$  em base úmida, enquanto que o segundo lote apresentou uma umidade média próxima a  $2,7 \pm 0,9\%$  em base úmida. A diferença é atribuída à falta de controle do processo de secagem industrial (ZANOELO, ABITANTE, MELEIRO, 2008), e às diferenças de tempo de armazenamento e de comercialização do produto.

### 4.2. RESULTADOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE ERVA-MATE EM LEITO EMPACOTADO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO

As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam a fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo de extração para as diversas condições experimentais examinadas, as quais encontram-se resumidamente

apresentadas na Tabela 4.2. Esta tabela apresenta ainda os valores de  $y_{Ae}$  para cada condição.

TABELA 4.2. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO NA FASE LÍQUIDA NO EQUILÍBRIO, E SUAS INCERTEZAS A 95% DE CONFIANÇA, PARA AS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO EXAMINADAS.

Experimento	$T$ (°C)	$P$ (kPa)	Razão sólido/solvente ( $\beta$ )	$y_{Ae} \pm U_{y_{Ae}}$
1	17	182,8	0,05	$0,0134^a \pm 0,0005$
2	17	182,8	0,10	$0,0273^b \pm 0,0008$
3	17	182,8	0,15	$0,0412^c \pm 0,0007$
4	17	182,8	0,20	$0,0565^d \pm 0,0010$
5	17	365,6	0,05	$0,0140^a \pm 0,0004$
6	17	365,6	0,10	$0,0277^b \pm 0,0006$
7	17	365,6	0,15	$0,0426^e \pm 0,0006$
8	17	365,6	0,20	$0,0573^d \pm 0,0007$
9	32	182,8	0,05	$0,0155^f \pm 0,0005$
10	32	182,8	0,10	$0,0307^g \pm 0,0004$
11	32	182,8	0,15	$0,0459^h \pm 0,0005$
12	32	182,8	0,20	$0,0599^i \pm 0,0011$
13	47	182,8	0,05	$0,0163^j \pm 0,0002$
14	47	182,8	0,10	$0,0323^k \pm 0,0004$
15	47	182,8	0,15	$0,0475^l \pm 0,0005$
16	47	182,8	0,20	$0,0615^m \pm 0,0011$

Valores de  $y_{Ae}$  seguidos pelas mesmas letras em sobrescrito não diferem estatisticamente (a 5% de significância).

Como pode ser observado pelos perfis de concentração de soluto em função do tempo, o equilíbrio foi alcançado antes do tempo final de extração de 25200 s. As figuras ainda exibem a cinética descrita pelo modelo de primeira ordem, o qual descreve corretamente a cinética de extração nas condições experimentais avaliadas ( $R^2 > 0,9$ ).



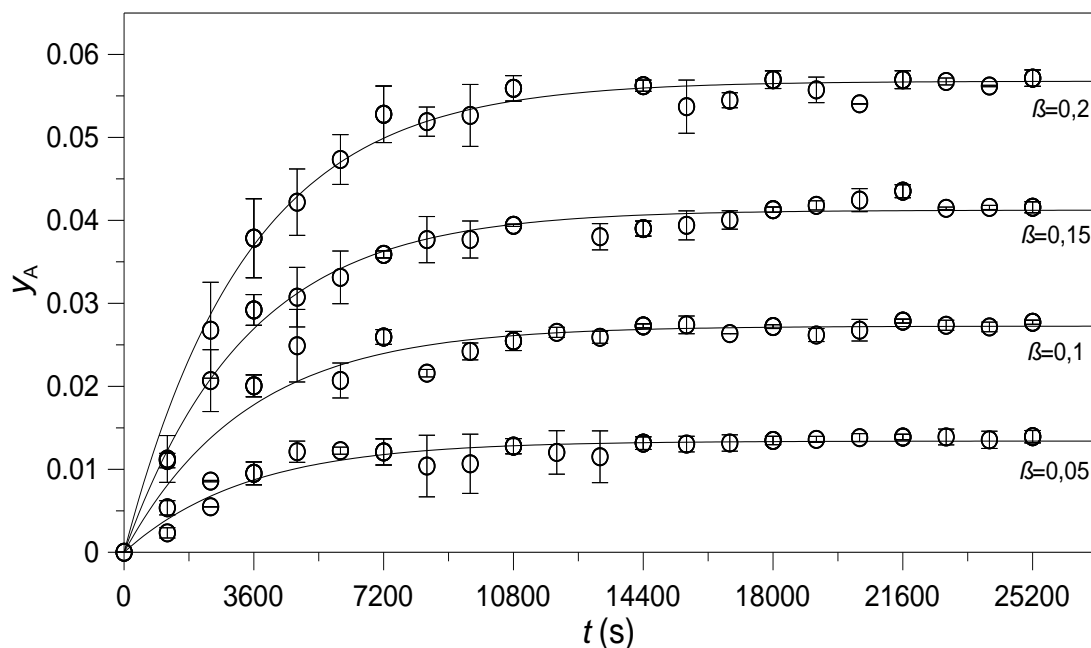


FIGURA 4.1. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 182,8 kPa E 17 °C.

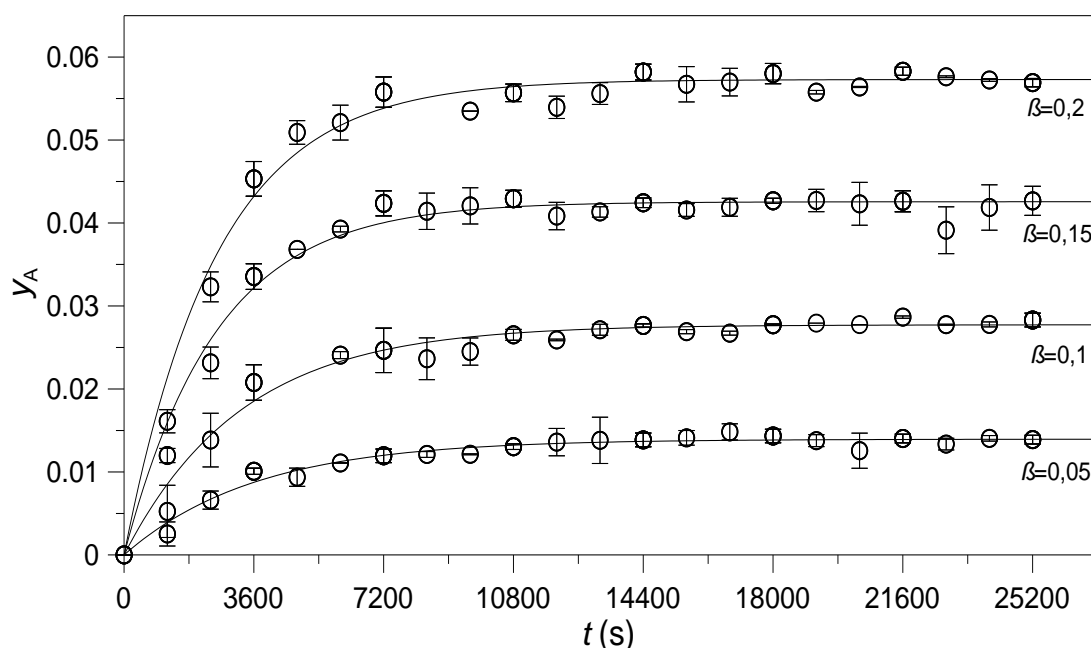


FIGURA 4.2. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 356,8 kPa E 17 °C.

O modelo utilizado apresenta dois parâmetros: uma constante de equilíbrio  $y_{Ae}$  e uma constante cinética  $k$ , obtidas para cada condição experimental. No entanto, levando em conta que a primeira etapa deste trabalho de extração em leito empacotado por pressurização cíclica é exclusivamente focada na construção de diagramas de equilíbrio, optou-se por não apresentar os valores de  $k$  na Tabela 4.2. As curvas cinéticas foram

essencialmente obtidas com o propósito de determinar as frações mássicas de soluto no equilíbrio nas diferentes condições investigadas, cujos valores são reportados Tabela 4.2.

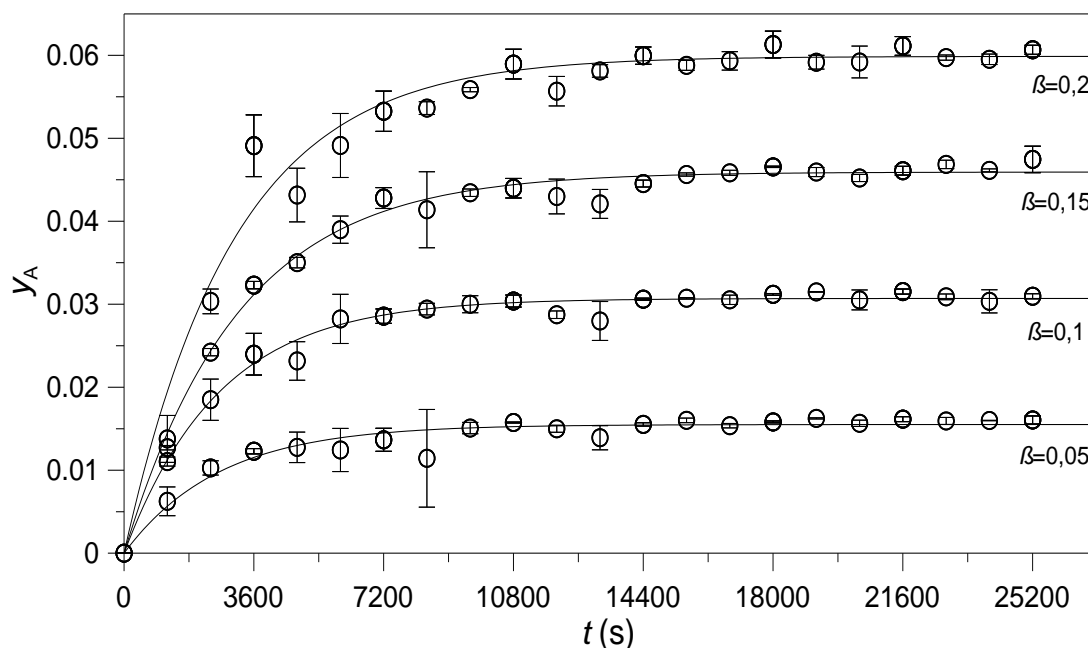


FIGURA 4.3. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 182,8 kPa E 32 °C.

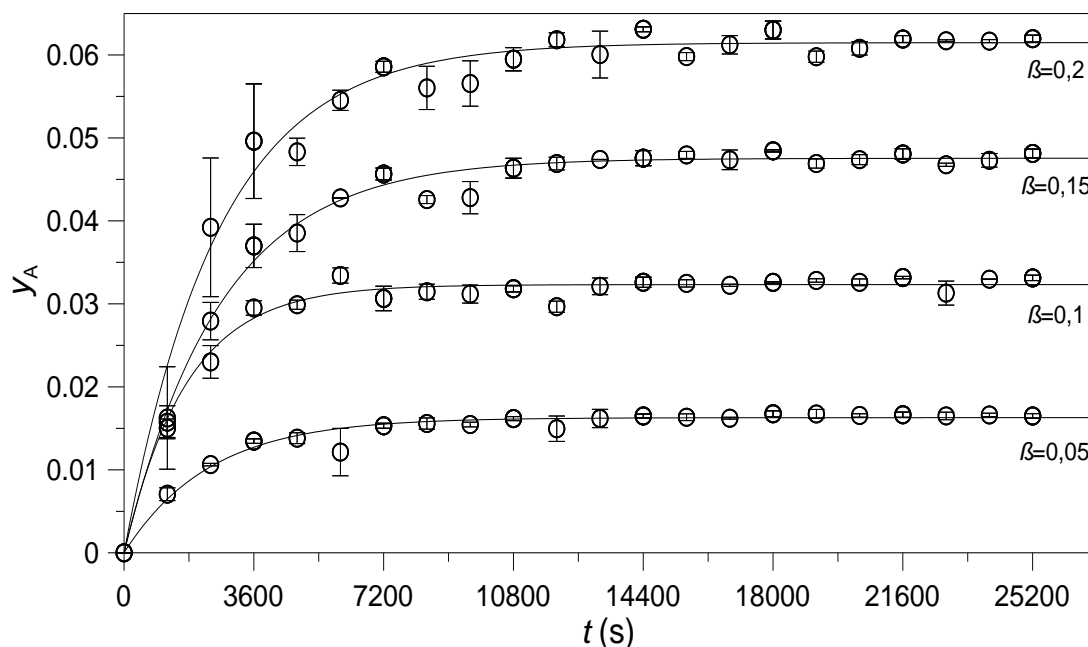


FIGURA 4.4. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO AQUOSA DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA A 182,8 kPa E 47 °C.

A princípio foram considerados como fatores de interesse neste estudo a temperatura, a pressão utilizada durante a fase de compressão e a razão

sólido/solvente. No entanto, ao realizar os ensaios a 17 °C foi verificado que as diferentes pressões utilizadas resultaram em frações mássicas de equilíbrio estatisticamente iguais (a 5% de significância). Por esse motivo os experimentos seguintes, a 32 °C e 47 °C, foram realizados com um único nível de pressão, isto é, de 182,8 kPa durante a fase de compressão.

A partir das figuras apresentadas nesta seção pode ser observado claramente o aumento da fração mássica de equilíbrio conforme a razão sólido/solvente é aumentada. Alternativamente é possível comparar os valores de  $y_{Ae}$  na Tabela 4.2 para uma temperatura e pressão fixa a fim de verificar que de fato estes valores são estatisticamente diferentes em distintos  $\beta$  (ex.; experimentos 1 a 4).

Em todos os subconjuntos da Tabela 4.2 em que somente  $\beta$  foi alterado (experimentos 1-4, 5-8, 9-12, 13-16) é possível observar uma relação aproximadamente linear entre  $y_{Ae}$  e  $\beta$ . Isto é um indicativo de que as frações mássicas obtidas para estas razões de sólido/solvente ainda não estão próximas da fração mássica de saturação.

A partir dos resultados reportados na Tabela 4.2, e também de forma menos evidente a partir das Figuras 4.1 a 4.4, é possível notar que em temperaturas distintas, porém mantidas a mesma pressão e razão  $R$ , os valores observados de  $y_{Ae}$  diferem estatisticamente, o que evidencia, como esperado, a influência da temperatura sobre a fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio. Baseado nisso, foram construídos três diagramas de equilíbrio distintos nas temperaturas de extração de 17 °C, 32 °C e 47 °C, os quais serão reportados na sequência.

#### 4.3. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RETENÇÃO DE SOLVENTE NA FASE SÓLIDA

A Tabela 4.3 apresenta os resultados experimentais de capacidade de retenção de solvente pelo sólido inerte ( $M$ ) nas diferentes razões sólido/solvente e temperaturas empregadas.

TABELA 4.3. CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE SOLVENTE PELO SÓLIDO INERTE A DIFERENTES RAZÕES SÓLIDO/SOLVENTE E TEMPERATURAS.  $\sigma$  É O DESVIO PADRÃO CONSIDERANDO VALORES DE  $M$  OBTIDOS EM DUPLICATA.

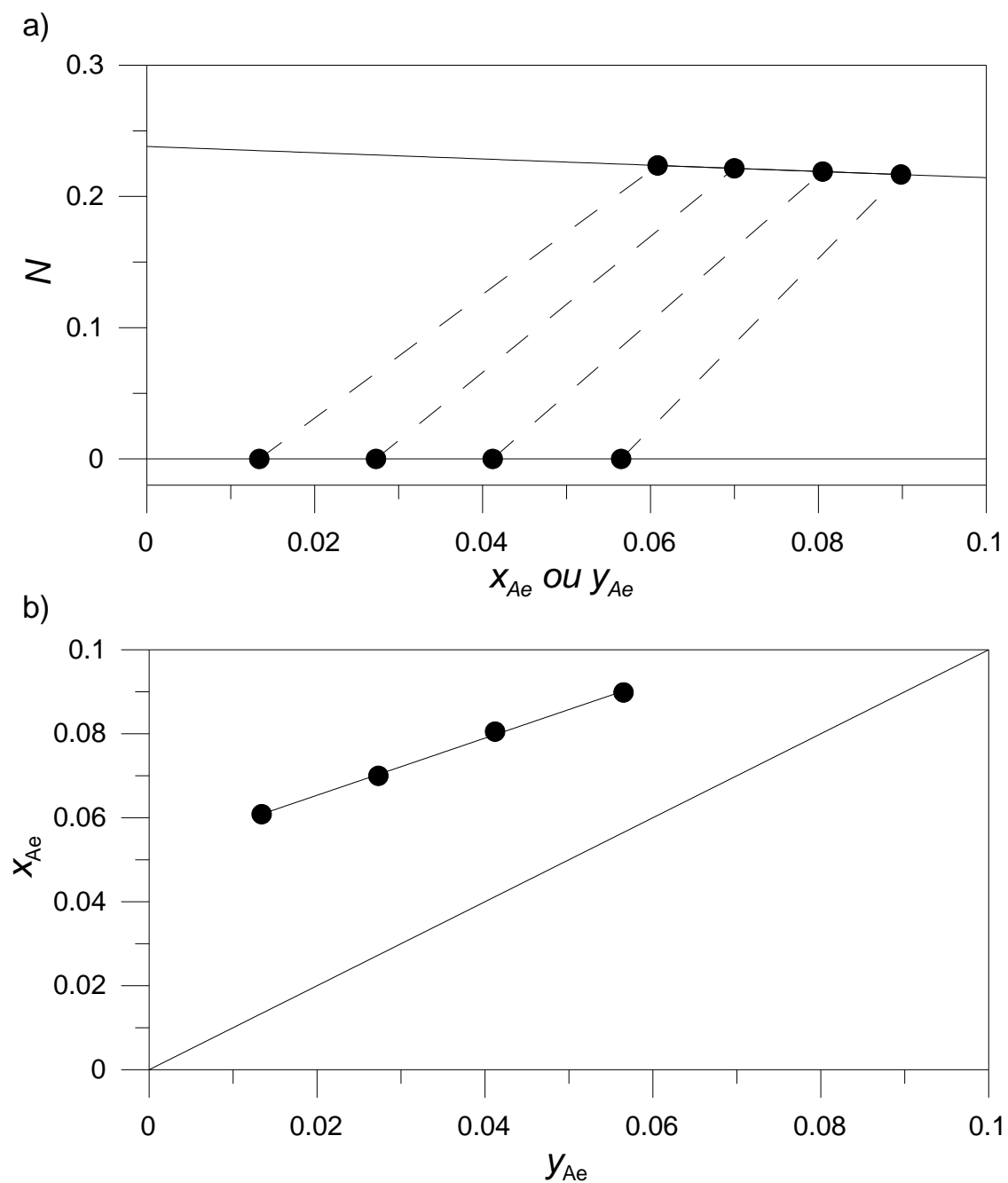
$\beta$	$T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=47\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$M$	$\sigma$	$M$	$\sigma$
0,05	3,23 <sup>a</sup>	0,03	3,93 <sup>a</sup>	0,09
0,1	4,20 <sup>a</sup>	0,28	3,96 <sup>a</sup>	0,26
0,15	4,69 <sup>a</sup>	0,23	4,55 <sup>a</sup>	0,44
0,2	4,60 <sup>a</sup>	0,13	4,42 <sup>a</sup>	0,29

Valores de  $M$  acompanhados das mesmas letras em sobrescrito não diferem estatisticamente a um nível de significância de 5%.

Os resultados reportados na Tabela 4.3 evidenciam que a um nível de significância de 5%, a razão sólido/solvente e a temperatura de extração não tiveram influência sobre a retenção de solvente pelo sólido inerte nas condições investigadas. Por este motivo o valor de  $M$ , necessário para os cálculos subsequentes de fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio, foi considerado constante. Em particular, considerou-se um  $M$  aproximadamente igual a 4,2, a partir da média dos resultados observados nos ensaios reportados na Tabela 4.3.

#### 4.4. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA EXTRAÇÃO POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA EM LEITO EMPACOTADO

Esta seção apresenta diagramas de equilíbrio referentes ao sistema de solúveis de erva-mate, sua fração inerte e água, em temperaturas de 17 °C, 32 °C e 47 °C (Figuras 4.5, Figuras 4.6 e Figuras 4.7, respectivamente). Para cada temperatura são apresentados diagramas de Ponchon-Savarit e de McCabe-Thiele.



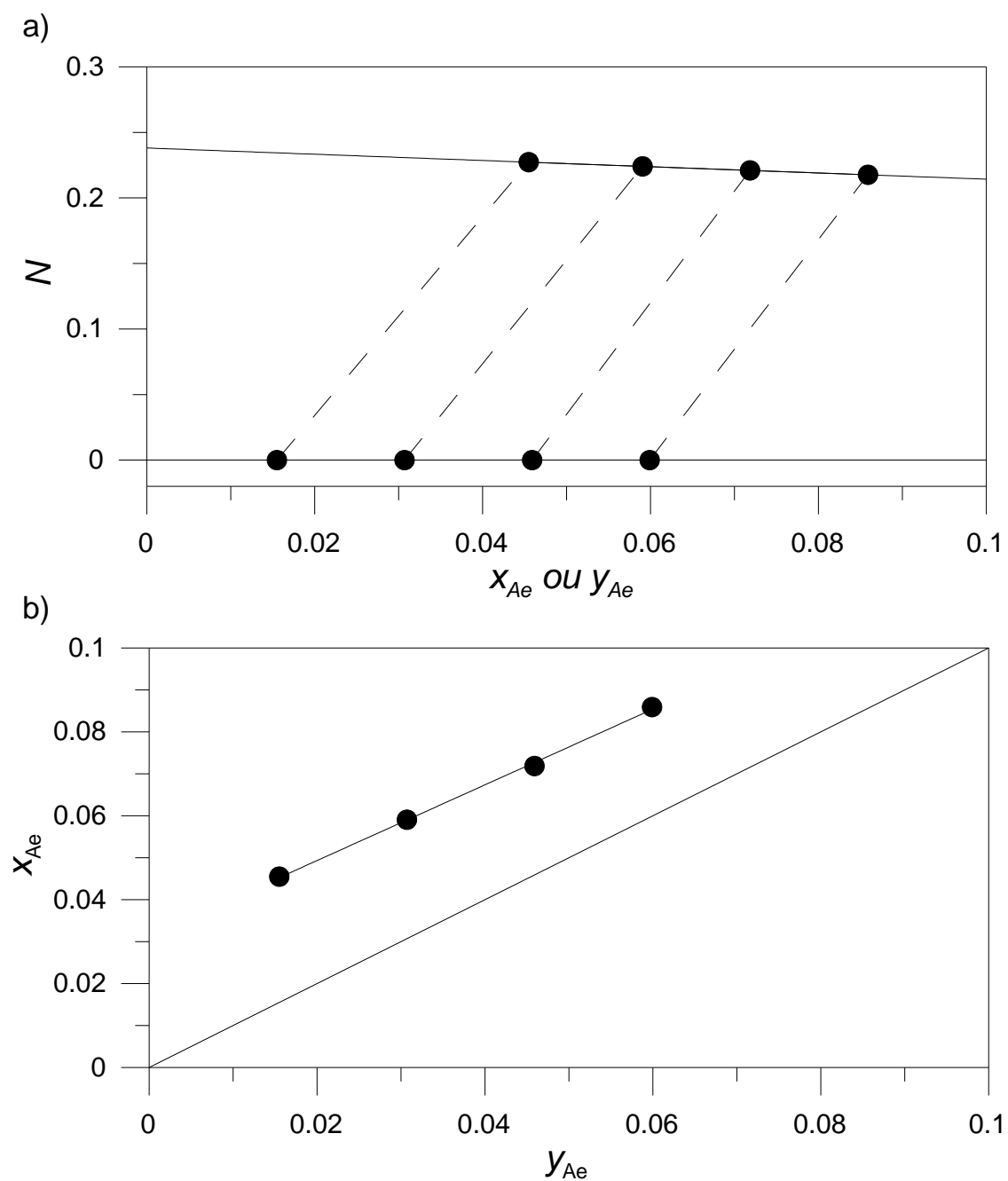


FIGURA 4.6. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE PONCHON-SAVARIT (a) E MCCABE-THIELE (b) PARA A EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (A 182,8 kPa).  $T=32\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $\beta=0,05\text{--}0,2$ .

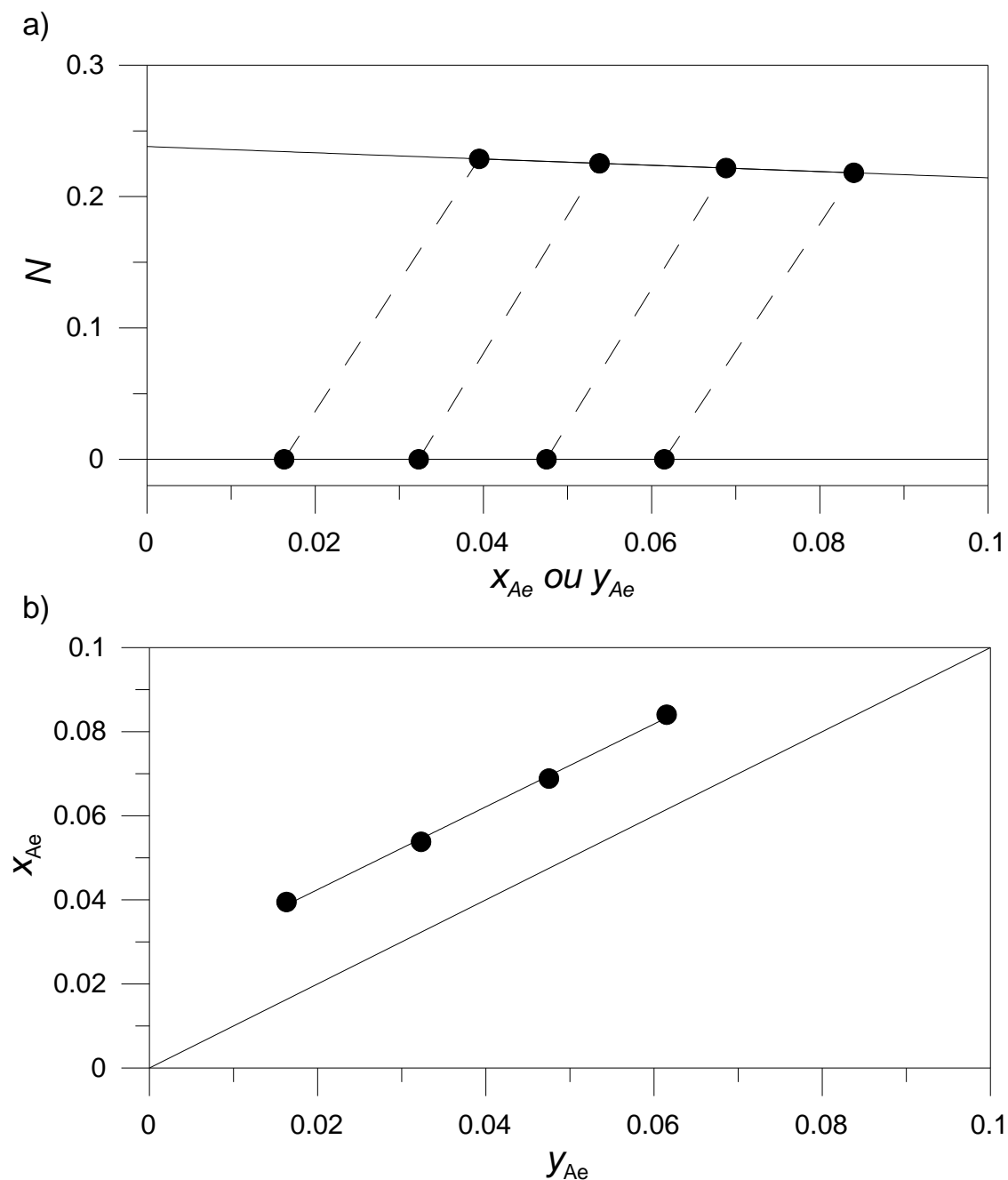


FIGURA 4.7. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE PONCHON-SAVARIT (a) E MCCABE-THIELE (b) PARA A EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (A 182,8 kPa).  $T=47\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $\beta=0,05-0,2$ .

Em todos os diagramas de Ponchon-Savarit aqui apresentados observa-se que as linhas superiores, que representam a fase sólida, não são horizontais, os valores de  $N$  (inverso da massa de solução retida/massa de inerte) não são constantes. Uma vez que a massa de inerte e massa de solvente retido são constantes, isto significa que a massa de soluto retido por inerte não é constante.

O mesmo diagrama também evidencia, por meio das linhas de amarração não-verticais, que a fração mássica na fase sólida é maior que a fração na fase líquida. Esta diferença pode ser observada mais facilmente nos diagramas de McCabe-Thiele, que apresentam  $y_{Ae}$  em função de  $x_{Ae}$ . Isto significa que a fração inerte, apesar de sua denominação, age como adsorvente em relação à fração solúvel de erva-mate.

Ao comparar as linhas de amarração dos diagramas de Ponchon-Savarit, percebe-se que  $x_{Ae}$  se aproxima de  $y_{Ae}$  com o aumento da temperatura. No diagramas de McCabe-Thiele isso é evidenciado ao verificar que as curvas de equilíbrio se aproximam da linha partindo da origem, que representa  $x_{Ae}=y_{Ae}$ . Esta observação contribui para reforçar a hipótese de que a fração inerte age como adsorvente: uma vez que o fenômeno de adsorção é menos pronunciado a temperaturas mais elevadas, são esperados valores menores de  $x_{Ae}$  a temperaturas maiores. A Figura 4.8 apresenta as curvas de equilíbrio a 17 °C, 32 °C e 47 °C em um único diagrama de McCabe-Thiele a fim de facilitar esta comparação.

A construção da Figura 4.8 também se torna útil para observar o comportamento das curvas de equilíbrio extrapoladas para valores maiores que os avaliados experimentalmente. Tendo em conta que  $x_{Ae}$  decresce com o aumento da temperatura, qualquer valor além da interseção das curvas de equilíbrio extrapoladas torna-se incoerente, pois implicaria em um comportamento inverso na variação de  $x_{Ae}$  em relação à temperatura. A partir disso considerou-se que a abscissa do ponto de interseção entre as curvas de 17 °C e 47 °C pode representar a fração mássica de saturação de solúveis de erva-mate em água. O valor calculado por este método foi de  $y_{Ae}=0,095$ .

Baseado nas razões sólido/solvente que resultaram as frações mássicas obtidas nestes diagramas, é esperado que uma proporção de aproximadamente 9,5 g de folhas erva-mate em 30 g de água ( $\beta=0,317$ ) seja suficiente para obter a fração mássica de saturação esperada, e, portanto, que qualquer valor de  $\beta$  acima de 0,317 resulte na mesma fração mássica. Para verificar este valor, foi realizado um experimento adicional de extração com pressurização cíclica com 11 g de erva-mate em 30 g de água ( $\beta=0,367$ ), à temperatura 32 °C e utilizando uma pressão de compressão de 182,8 kPa.



Deste ensaio de extração foi obtido uma fração  $y_{Ae} \approx 0,1$  com uma incerteza de 0,007 a 95% de confiança. Este resultado experimental sugere que o procedimento adotado descrito anteriormente é válido, ou fortemente indicativo, para determinar a fração mássica de saturação estimada.

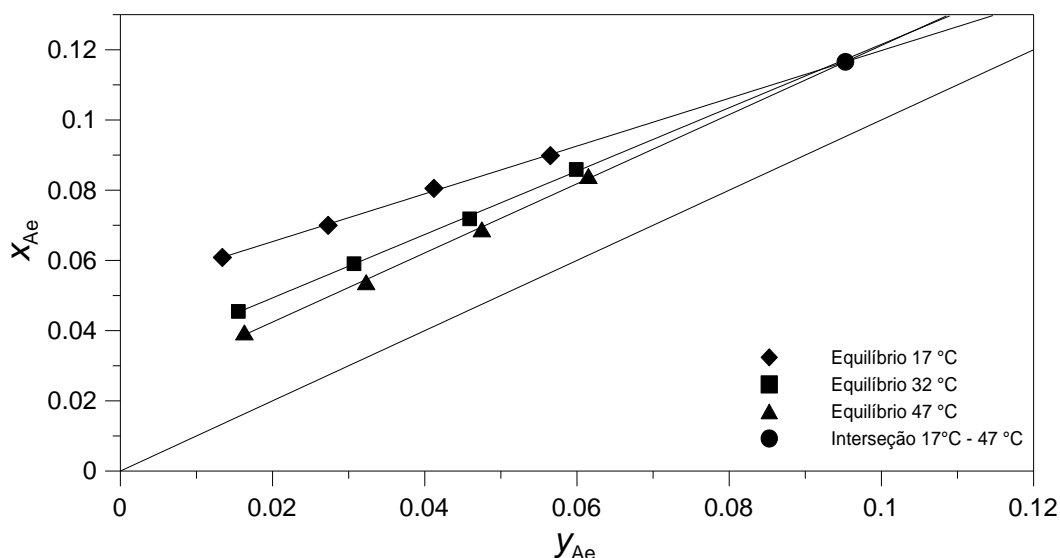


FIGURA 4.8. EXTRAPOLAÇÃO EM DIAGRAMA DE MCCABE-THIELE DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO PARA A EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE ASSISTIDA POR PRESSURIZAÇÃO CÍCLICA (182,8 kPa), A 17 °C, 32 °C E 47 °C EM  $\beta=0,05-0,2$ .

#### 4.5. CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos referentes ao ajuste do modelo cinético de segunda ordem para a extração realizada com sólidos dispersos no solvente, nas condições descritas na seção 3.6. As colunas finais da Tabela 4.4 apresentam os valores dos erros relativos e dos coeficientes de determinação, ambos indicativos da qualidade de ajuste do modelo empregado. Como neste caso os valores de  $\varepsilon$  são baixos, e os valores de  $R^2$  aproximam-se da unidade, é possível afirmar que o modelo de segunda ordem utilizado descreveu com sucesso todos os experimentos de extração. É importante reiterar que os dois valores de  $y_{Ae}$  apresentados se referem a dois conjuntos, respectivamente: ensaios 1 a 5 (conjunto em que foi aplicado pressurização cíclica) e ensaios 6 e 7 (em que a pressurização foi constante).

TABELA 4.4. RESULTADOS DO PROCEDIMENTO DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE SEGUNDA ORDEM A CADA CONDIÇÃO EXAMINADA DE EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS NO SOLVENTE.

Ensaio	$n$	$k \pm U_k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$y_{Ae} \pm U_{y_{Ae}} \text{ (kg kg}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon \text{ (%)}$	$R^2$
1	27	$0,22 \pm 0,03^a$		0,9	0,99
2	28	$0,33 \pm 0,06^b$		1,9	0,99
3	27	$0,64 \pm 0,17^c$	$0,0089 \pm 0,0002^a$	1,7	0,99
4	28	$0,64 \pm 0,18^c$		5,1	0,97
5	28	$0,62 \pm 0,17^c$		3,8	0,98
6	28	$0,52 \pm 0,24^c$		3,6	0,98
7	28	$0,74 \pm 0,44^c$	$0,0089 \pm 0,0004^a$	2,6	0,98

$k$  ou  $y_{Ae}$  seguidos pelas mesmas letras não diferem estatisticamente pelo teste-t a 5% de significância.

Ao comparar os valores de  $k$  em condições idênticas de agitação, mas em condições distintas de pressurização (isto é, experimentos 4 e 6; experimentos 5 e 7), é verificado que estes não diferem estatisticamente a 5% de significância. O mesmo ocorre ao comparar as frações mássicas de soluto no equilíbrio  $y_{Ae}$  sob pressurização cíclica e pressão constante. Portanto, a aplicação de pressurização cíclica não surtiu efeito sobre a cinética e equilíbrio de extração sob as condições examinadas neste trabalho. Esta observação será discutida em mais detalhe adiante.

A Tabela 4.4 também permite observar o efeito da velocidade de agitação na cinética de extração. Para valores de  $S \geq 500$  rpm não existe diferença estatística entre os valores de  $k$ , logo velocidades de agitação maiores que 500 rpm não reduzem o tempo de extração, ou melhoram a cinética de extração. Do ponto de vista fenomenológico, em velocidades de agitação inferiores a 500 rpm o processo é governado em conjunto pela resistência difusiva interna e convectiva externa, enquanto que em valores a partir de 500 rpm a extração é limitada apenas pela resistência difusiva. Devido a tais observações, para análises subseqüentes os ensaios experimentais foram classificados em três grupos, de acordo com a velocidade de agitação: *I*: experimento 1 ( $S=0$  rpm); *II*: Experimento 2 ( $S=150$  rpm); *III*: Experimentos 3 a 7 ( $S \geq 500$  rpm). As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os dados de fração mássica média em função do tempo para esses conjuntos.

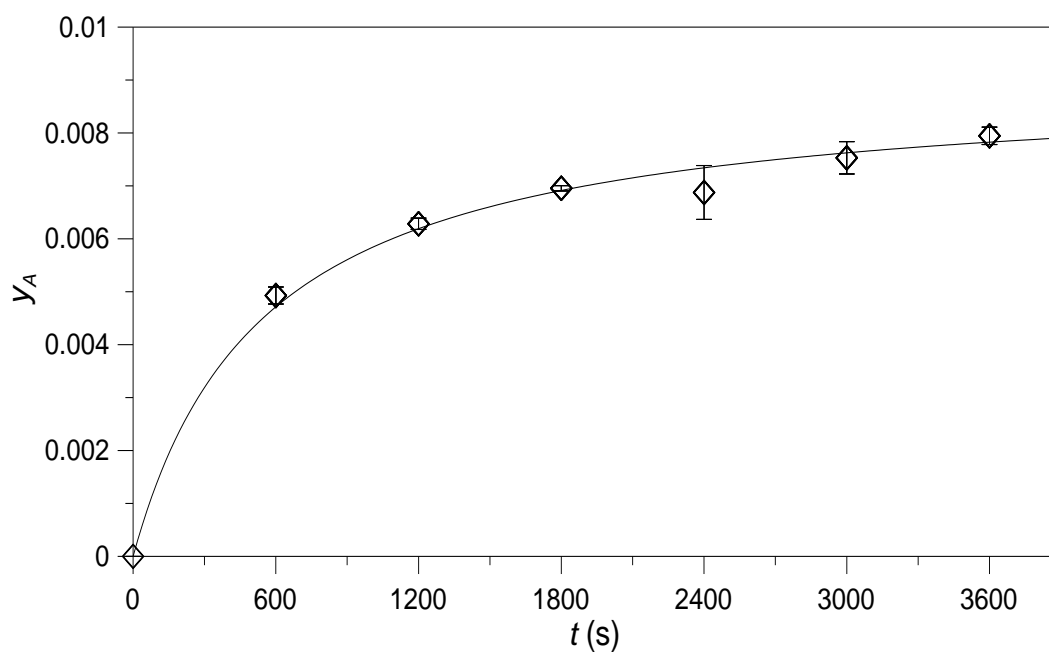


FIGURA 4.9. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DE  $t$  ( $S=0$  RPM).

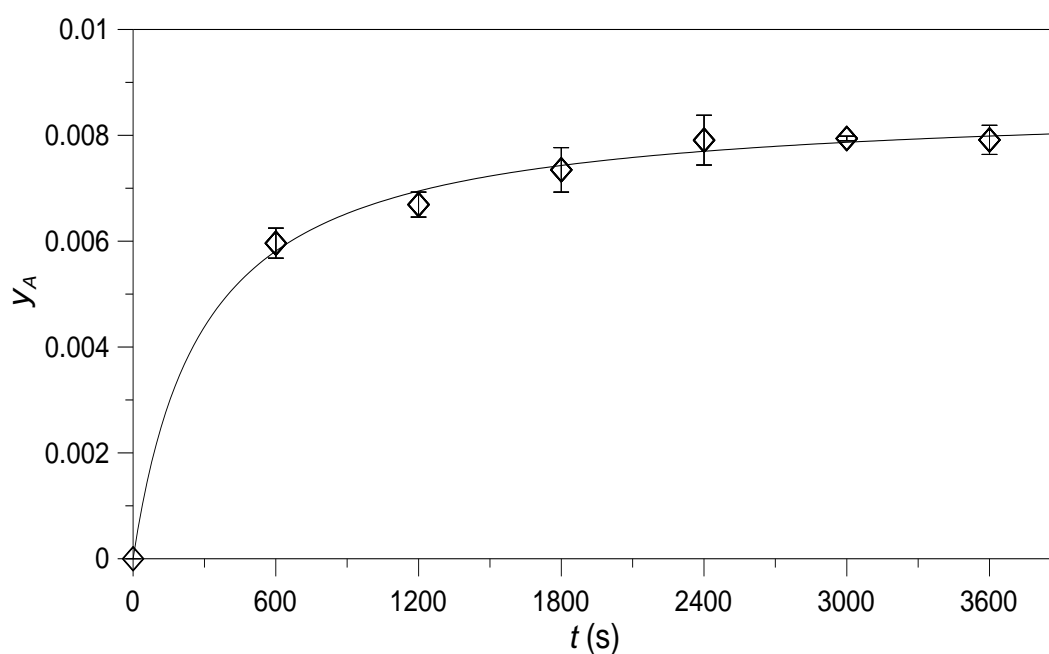


FIGURA 4.10. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S=150$  RPM.

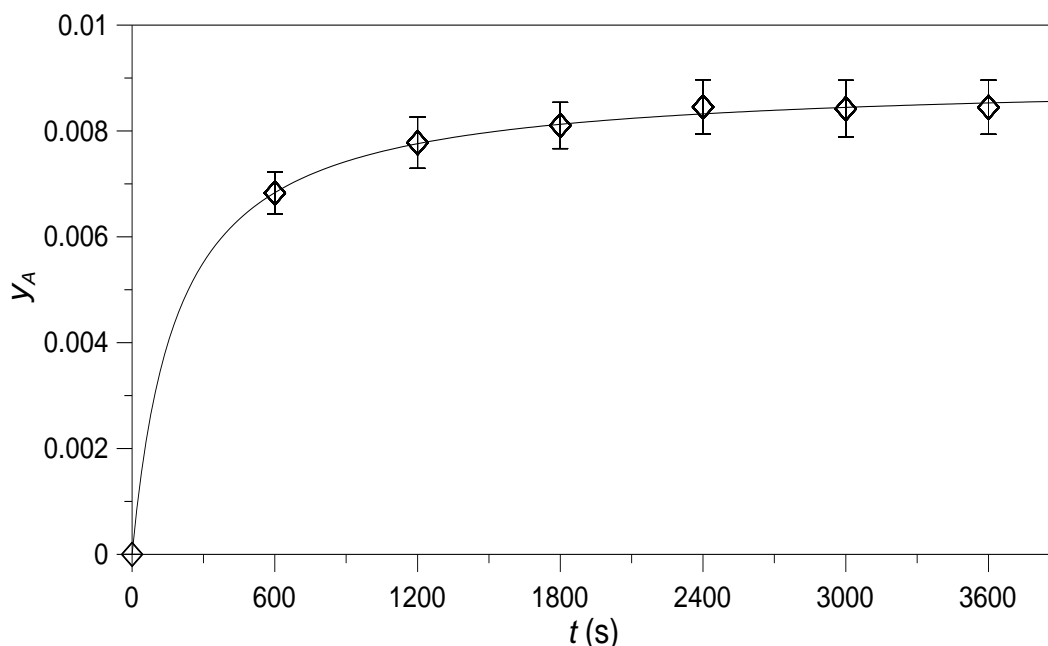


FIGURA 4.11. FRAÇÃO MÁSSICA DE SOLUTO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE AQUOSA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S \geq 500$  RPM.

As Figuras 4.9 a 4.11 permitem observar de forma gráfica a qualidade do ajuste do modelo de segunda ordem em relação aos dados experimentais.

A Figura 4.11 se diferencia das anteriores por ter sido originada a partir de 5 conjuntos de dados experimentais distintos, totalizando um número de pontos  $n=139$ . Devido a isso foi realizada uma análise de como os valores de fração mássica obtidos para cada ensaio, de 3 a 7, comportam-se em relação à fração mássica média, apresentada na Figura 4.12 na forma de um erro relativo  $\varepsilon$ . Esta figura permite observar que não há tendências positivas ou negativas na distribuição dos erros de cada ensaio incluso neste grupo, e que a maior freqüência de pontos ( $f$ ) nos conjuntos apresenta um erro pequeno ( $\leq 5\%$ ) em relação à média. Este tipo de distribuição reforça a sugestão que as diferenças nas curvas cinéticas dos ensaios pertencentes ao grupo III são suficientemente pequenas para considerá-las parte de um único conjunto.

Ao comparar as Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 também é possível observar o efeito da agitação  $S$  na cinética de extração de solúveis de erva-mate. Especificamente, a comparação das frações mássicas obtidas no instante  $t=600$  s em cada figura demonstra que a extração é acelerada com o aumento da agitação de 0 a 500 rpm. É evidente também que, no instante  $t=600$  s, a barra de erro do ponto na Figura 4.11 ( $S \geq 500$ ), não é tão pronunciada se comparada ao incremento nos valores de  $y_A$  entre cada figura, o que é mais um

indicativo que a partir de 500 rpm o incremento na agitação do sistema não contribuiu para o aumento da velocidade de extração de solutos.

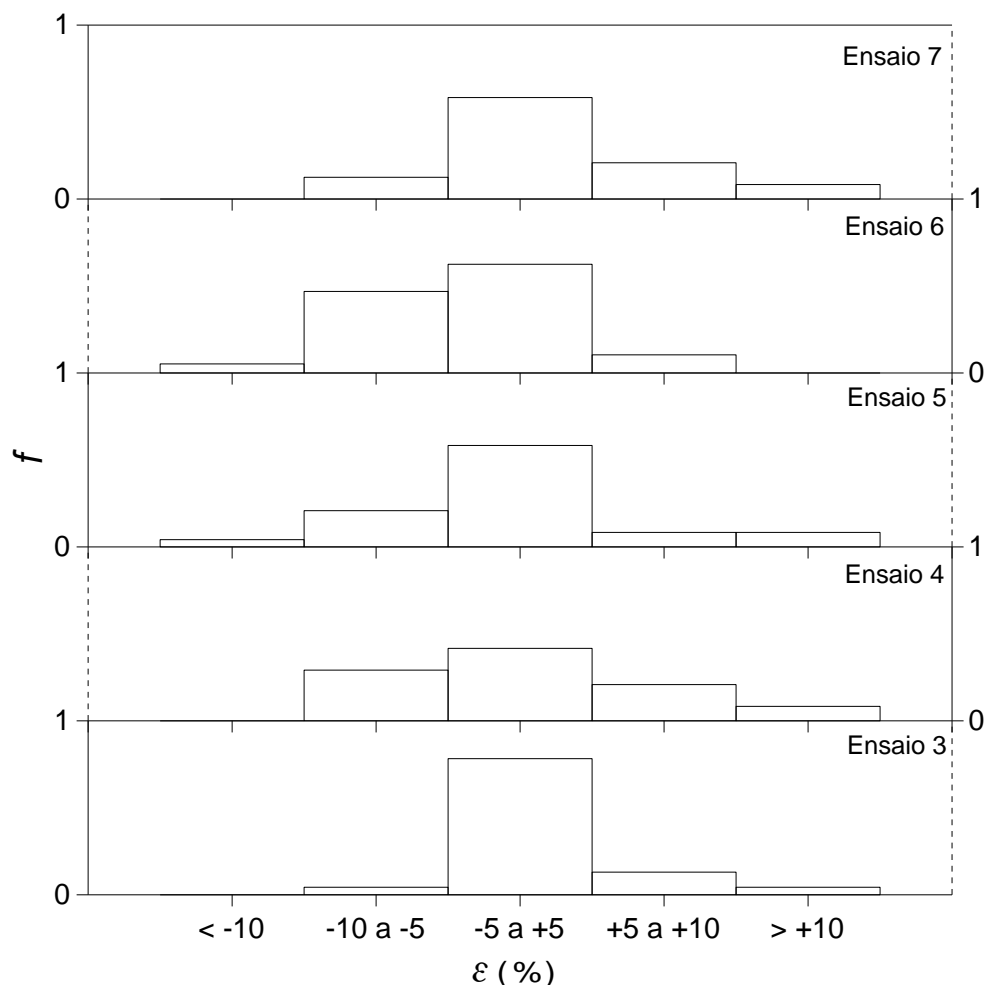


FIGURA 4.12. DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS RELATIVOS À MÉDIA PARA OS EXPERIMENTOS 3 A 7 DA TABELA 4.4 ( $\geq 500$  RPM).

As discussões apresentadas até este ponto tornaram claro que a resistência convectiva no transporte de soluto é desprezível em um sistema com velocidade de agitação maior ou igual a 500 rpm. É importante destacar que estas foram as condições em que a influência dos ciclos de pressurização foi investigada. Logo, a pressurização cíclica não tem efeito na cinética de extração quando a resistência convectiva externa é desprezível. Este resultado não foi observado em trabalhos anteriores (KOTOVICZ, ZANOELO, 2013; ORTIZ, BENINCÁ, ZANOELO, 2015), que conduziram a extração em um leito de sólidos de baixa permeabilidade, sem agitação no sistema (leito empacotado). Nestes trabalhos foi proposto que o efeito da pressurização cíclica na extração deve-se ao aumento da difusividade e/ou o movimento do

solute nos microporos do sólido. Caso essas hipóteses fossem verdadeiras, o efeito da pressurização cíclica teria sido observado nos experimentos 3-7 deste trabalho, uma vez que nestas condições a extração é governada apenas pela difusão. Assim, resta observar o fenômeno convectivo nas condições dos trabalhos anteriores: como é sabido que, em leitos empacotados, a resistência convectiva externa é significativa, é possível concluir que a aplicação de pressurização cíclica em pressões moderadas (<338,2 kPa) reduz o tempo de extração devido ao aumento do coeficiente convectivo externo de transferência de massa.

#### 4.6. MODELAGEM FENOMENOLÓGICA APLICADA À EXTRAÇÃO COM SÓLIDOS DISPERSOS

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam a fração mássica média de solúveis de erva-mate no sólido seco em função do tempo para  $S$  igual a 0, 150 e  $\geq 500$  rpm, respectivamente. A comparação do modelo com os dados experimentais demonstra que o mesmo descreve corretamente a cinética sob as condições examinadas ( $R^2 \geq 0,95$  e  $\epsilon \leq 10,2\%$ ). Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos presentes no modelo são apresentados na Tabela 4.5.

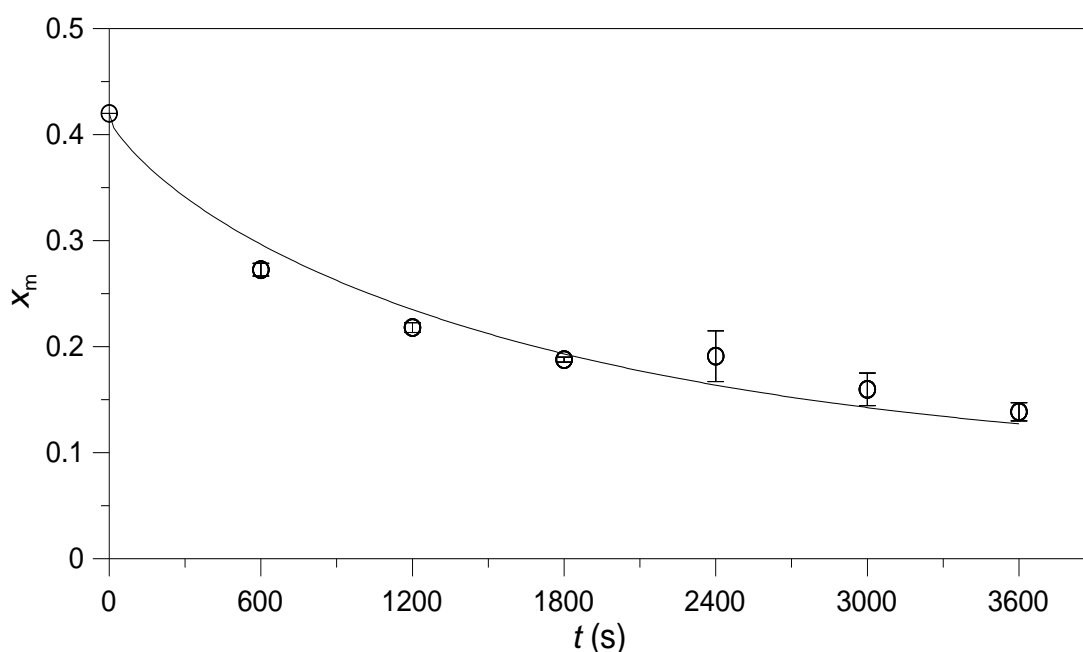


FIGURA 4.13. FRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE SOLUTO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE SÓLIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S=0$  RPM.

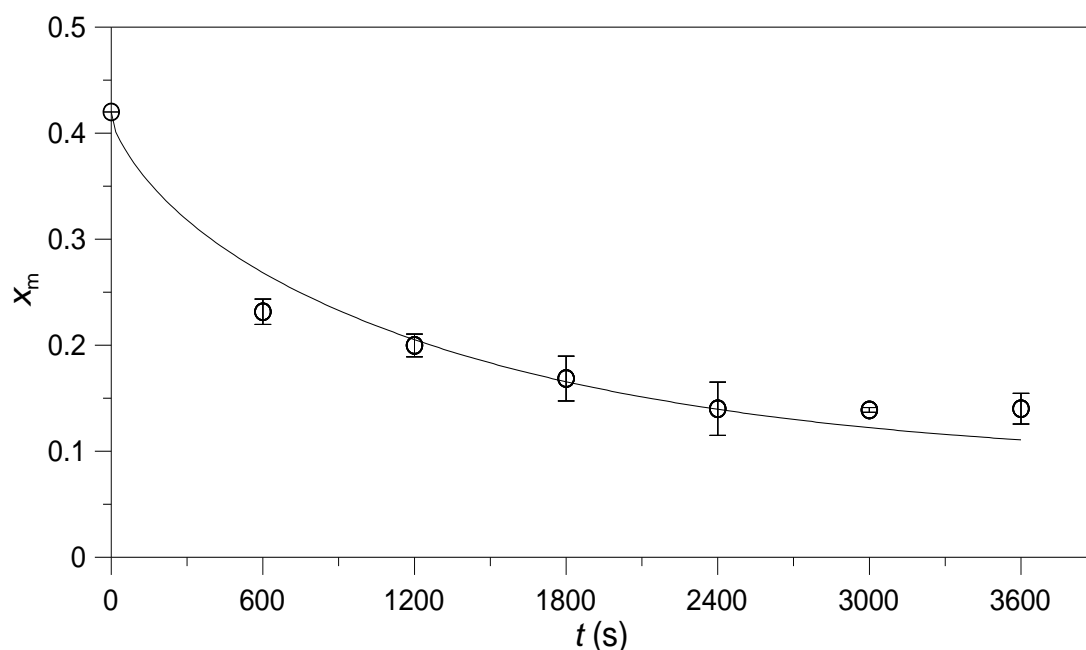


FIGURA 4.14. FRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE SOLUTO EXPERIMENTAL (SÍMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE SÓLIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S=150$  RPM.

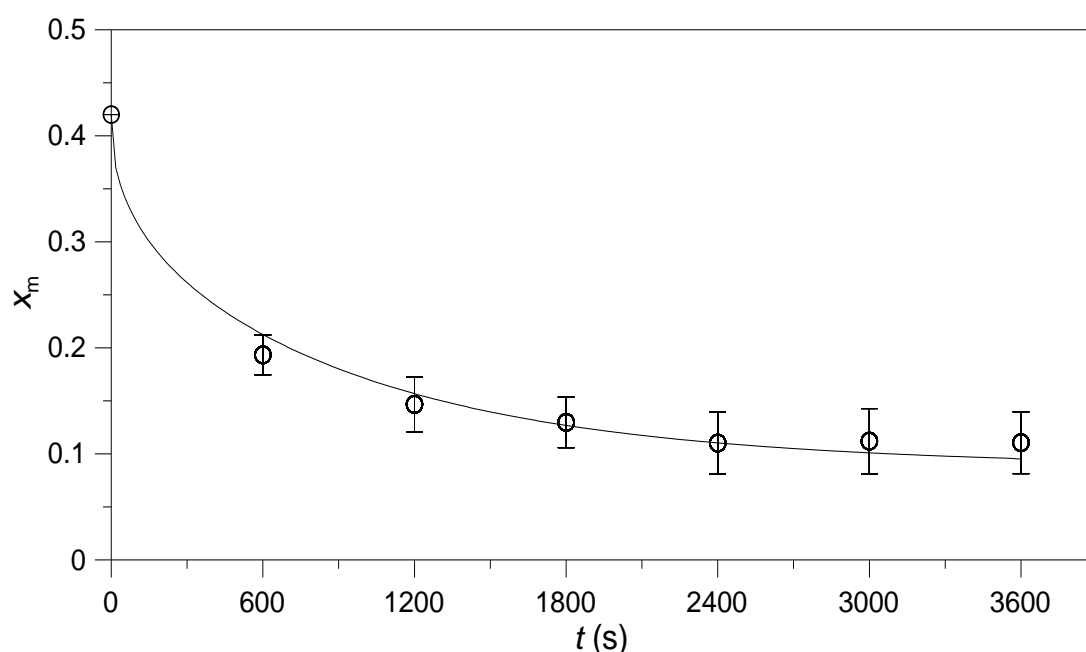


FIGURA 4.15. FRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE SOLUTO EXPERIMENTAL (SIMBOLOS) E CALCULADA (LINHA) NA FASE SÓLIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA  $S \geq 500$  RPM.

TABELA 4.5. COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E SUAS INCERTEZAS A 95% PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE AGITAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE ERVA-MATE COM SÓLIDOS DISPERSOS.

Grupo	$S$ (rpm)	$h \pm U_h$ (m s <sup>-1</sup> )	$D \pm U_D$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$Bi$
I	0	$7,67 \times 10^{-7} \pm 3,25 \times 10^{-7}$		16,1
II	150	$1,36 \times 10^{-6} \pm 1,18 \times 10^{-6}$	$3,89 \times 10^{-12} \pm 1,08 \times 10^{-12}$	28,6
III	$\geq 500$	$\geq 8,5 \times 10^{-5}$		$\geq 1785,6$

As condições de contorno do modelo fenomenológico, apresentadas na seção 3.2, tornam claro que o modelo assume a existência de resistências internas e de superfície à transferência de massa. Os ensaios do grupo *III*, no entanto, apresentaram um coeficiente de convecção muito maior que o coeficiente difusivo, resultando em um número de Biot,  $Bi \geq 1785$ . Este valor elevado de  $Bi$  demonstra que nesta condição o transporte de massa é limitado pela resistência difusiva, logo o aumento acima de 500 rpm na agitação do sistema não provoca efeito na cinética de extração. Em tal situação as condições de contorno na superfície do sólido podem ser redefinidas de forma a desprezar a resistência convectiva na cinética de extração, restando apenas o coeficiente difusivo  $D$  como parâmetro ajustável no modelo fenomenológico. Este procedimento foi de fato realizado para calcular o coeficiente difusivo do sistema. Portanto, o valor de  $D$  apresentado na Tabela 4.5 foi obtido utilizando simplesmente os dados do grupo *III* ( $S \geq 500$  rpm), calculado por um modelo que despreza a resistência convectiva.

Uma vez que o coeficiente difusivo  $D$  é o mesmo para todos os grupos de ensaios avaliados é concluído que o incremento na cinética de extração de 0 a 500 rpm se deve ao aumento do coeficiente convectivo de transferência de massa  $h$ . A Figura 4.16 apresenta as curvas de  $x_m$  em função de  $t$  nas três distintas condições de  $S$ , a fim de facilitar a observação desse incremento. Os valores de  $Bi$  obtidos nos grupos *I* e *II*,  $\approx 16$  e 28, respectivamente, demonstram que nessas condições o fenômeno de extração é regido pela combinação das resistências interna e externa ao transporte de soluto, embora a primeira ainda seja a mais pronunciada.



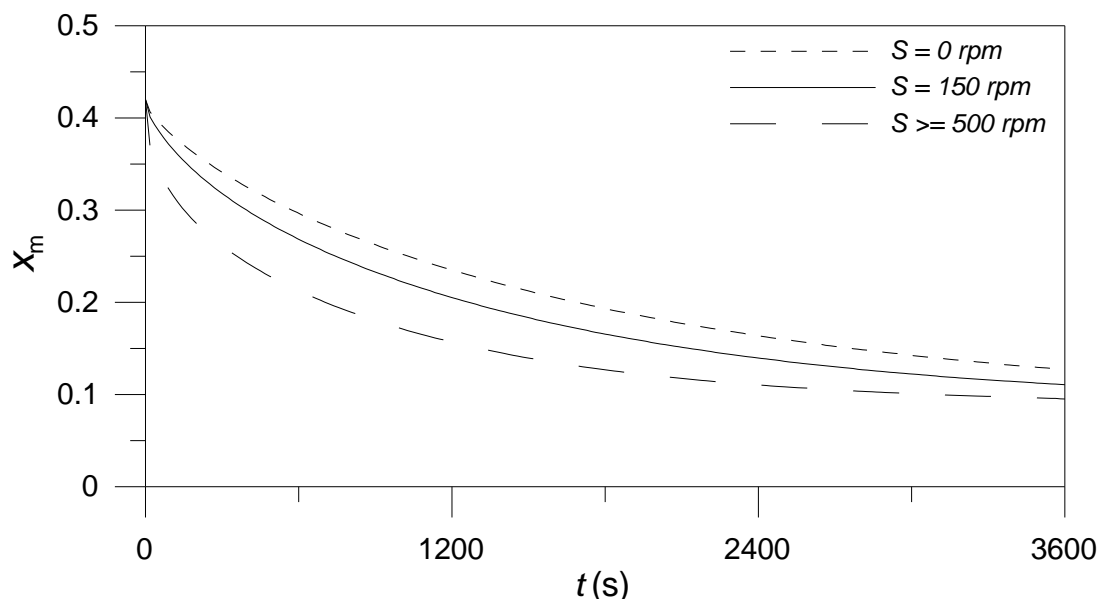


FIGURA 4.16. FRAÇÕES MÁSSICAS MÉDIAS DE SOLUTOS CALCULADAS NO SÓLIDO SECO EM FUNÇÃO DO TEMPO A DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO.

Para demonstrar a distribuição de soluto no interior das partículas de erva-mate são apresentadas as Figura 4.17 ( $S=0 \text{ rpm}$ ), 4.18 ( $S=150 \text{ rpm}$ ), e 4.19 ( $S \geq 500 \text{ rpm}$ ). Os valores de fração mássica no interior do sólido ( $x$ ) foram calculados pelo modelo fenomenológico, e são apresentados ao longo da dimensão  $z$  do sólido, em três raios adimensionais  $r/R$  distintos: 0; 0,8 e 1, para os tempos de extração de 600 e 1200 s.

A comparação entre o diagrama superior e o inferior na mesma figura demonstra a já esperada redução de solutos na fase sólida de  $t=600 \text{ s}$  para  $t=1200 \text{ s}$ , enquanto a comparação de diagramas destas diferentes figuras em idênticos tempos de extração evidencia o impacto da velocidade de agitação na remoção de solutos. No caso da Figura 4.19, a linha tracejada de  $r/R=1$  apresenta disposição horizontal até mesmo em  $t=600 \text{ s}$ , enquanto as linhas restantes encontram-se significativamente afastadas da mesma, o que indica a grande prevalência da resistência ao transporte de massa no interior do sólido em relação à resistência na superfície neste grupo de ensaios (que apresentou  $B \geq 1785$ ). Por último, a forma das curvas obtidas nos diagramas acima demonstra que os solutos alcançam a superfície do sólido primeiramente na dimensão  $z$ , o que pode ser esperado, considerando que as partículas discóides de erva-mate utilizadas possuem espessura aproximadamente 5 vezes menor que seu diâmetro.

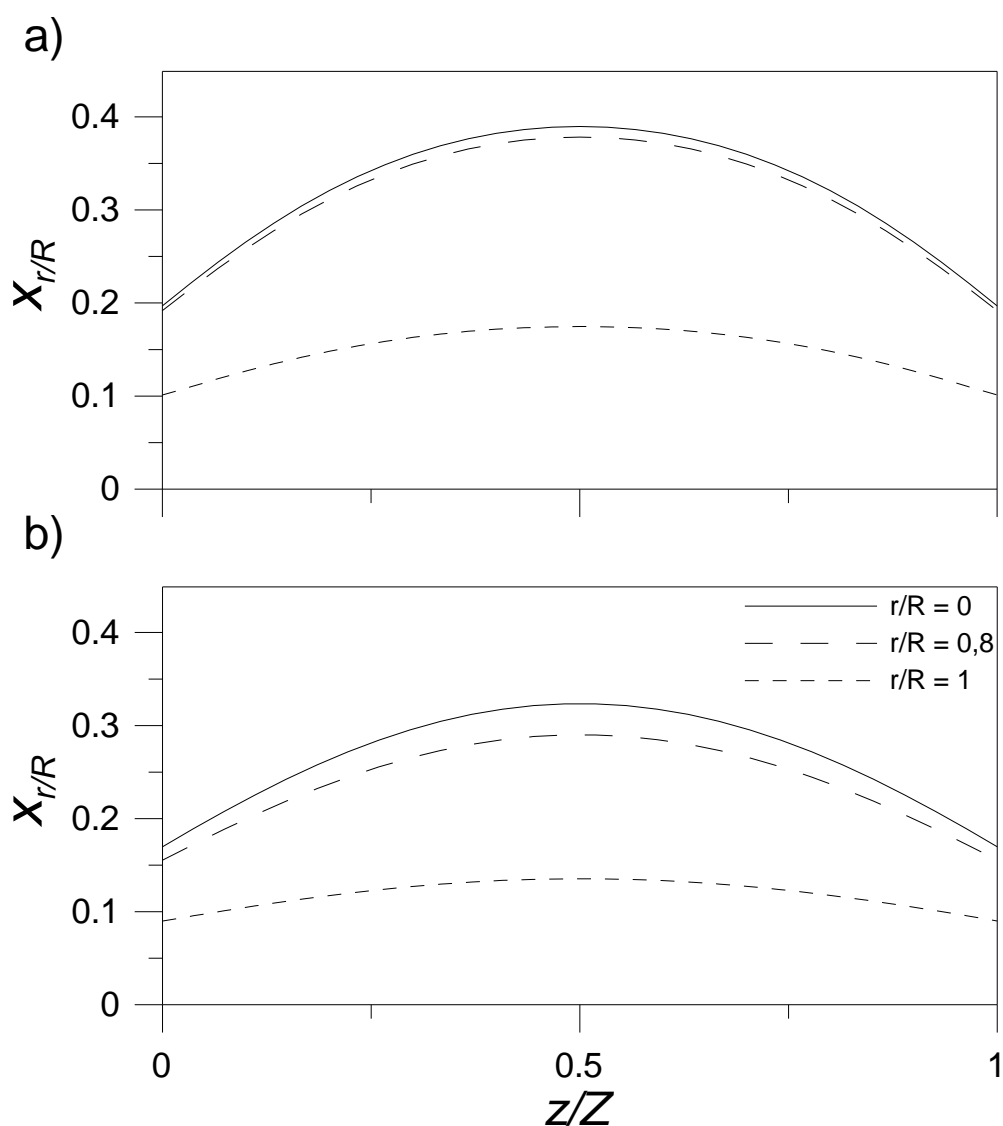


FIGURA 4.17. DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS DISCÓIDES DE ERVA-MATE AVALIADO EM TRÊS DIFERENTES POSIÇÕES RADIAIS EM  $t=600$  s (a)  $t=1200$  s (b) PARA  $S=0$  RPM.

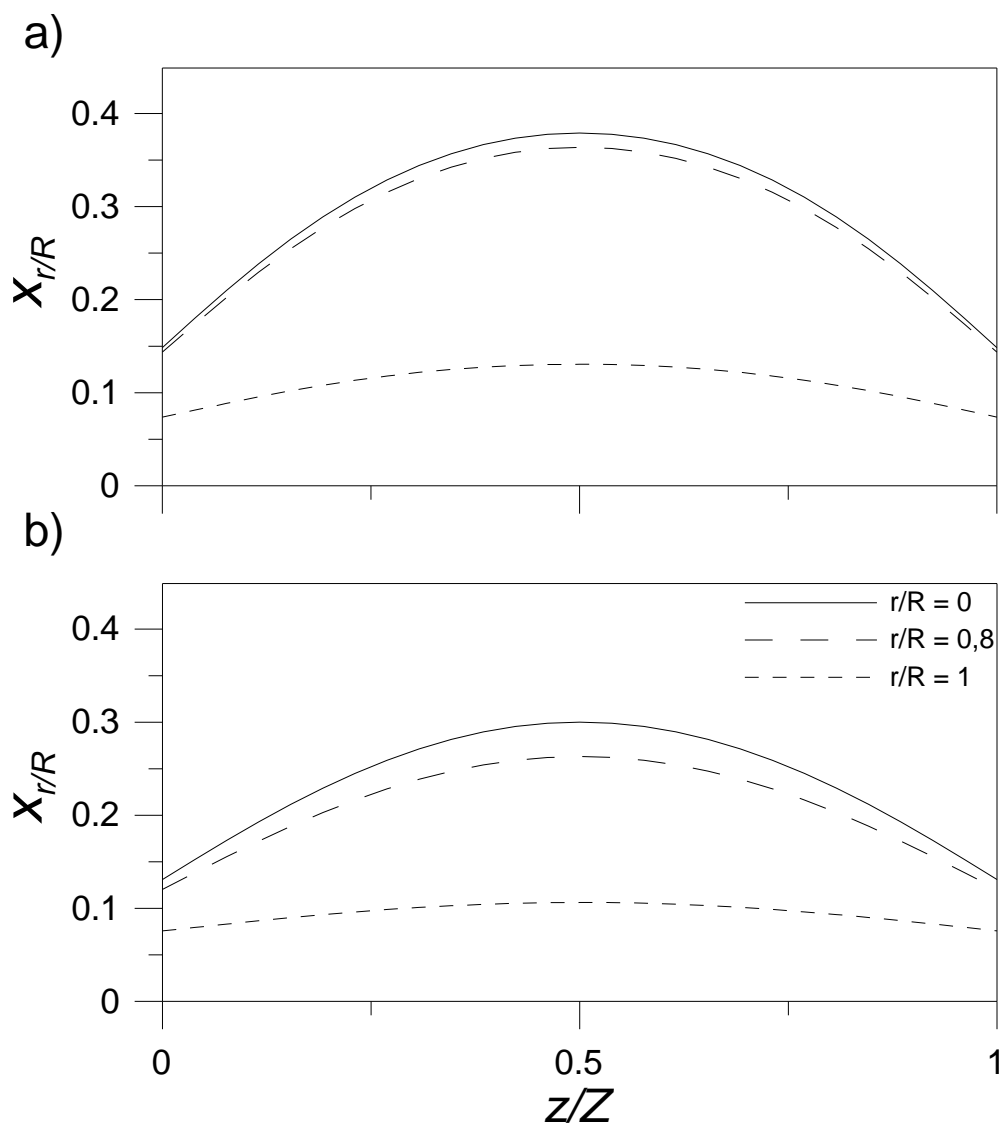


FIGURA 4.18. DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS DISCÓIDES DE ERVA-MATE AVALIADO EM TRÊS DIFERENTES POSIÇÕES RADIAIS EM  $t=600$  s (a)  $t=1200$  s (b) PARA  $S=150$  RPM.

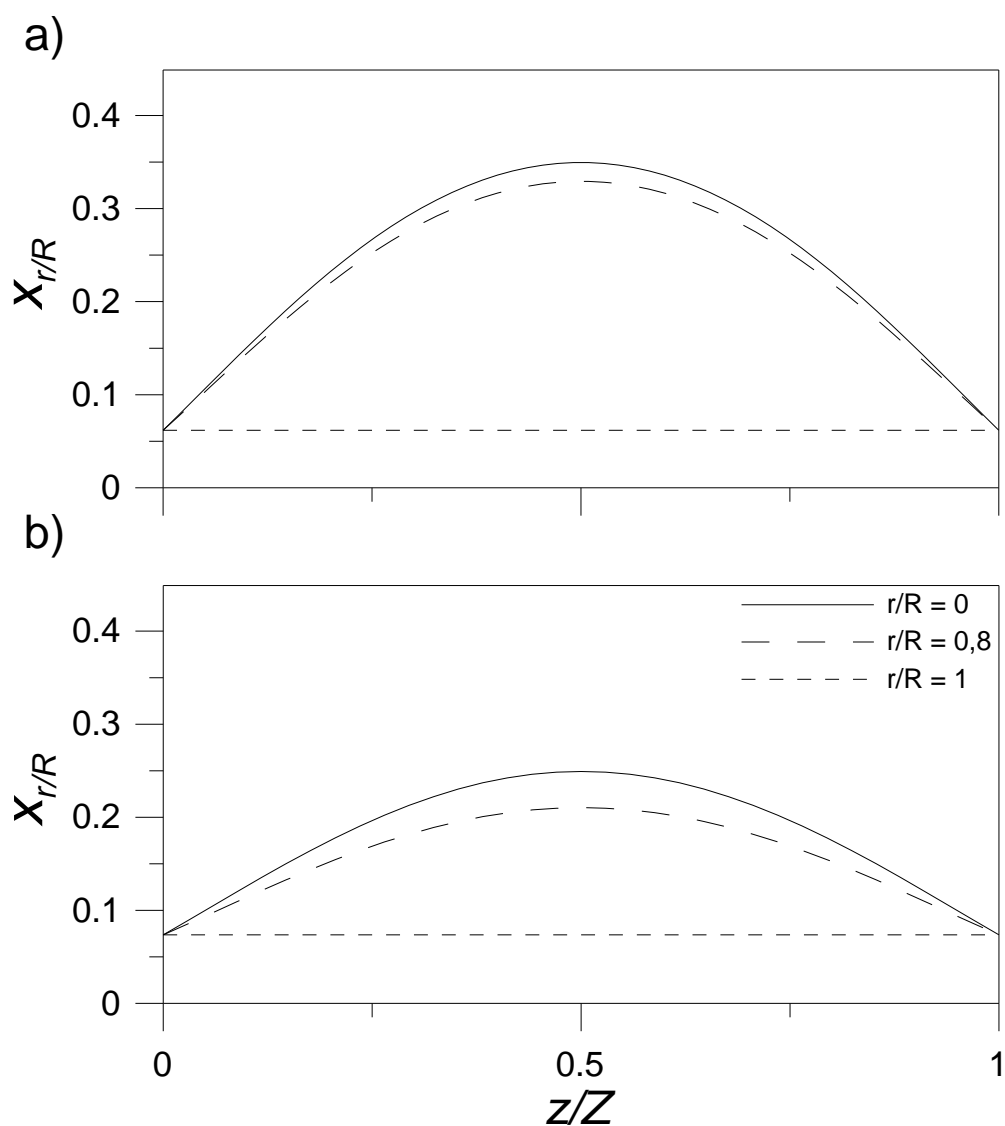


FIGURA 4.19. DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS DISCÓIDES DE ERVA-MATE AVALIADO EM TRÊS DIFERENTES POSIÇÕES RADIAIS EM  $t=600$  s (a)  $t=1200$  s (b) PARA  $S \geq 500$  RPM.

## 5. CONCLUSÕES

Os ensaios cinéticos realizados em leito de sólidos empacotado para a avaliação de fatores de importância no equilíbrio evidenciaram a influência da temperatura, na faixa de 17 °C a 47 °C, e da razão de sólido para solvente, na faixa de 0,05 – 0,2, mas a ausência de efeito da pressão utilizada na fase de compressão, na faixa avaliada (182,8 kPa a 365,6 kPa). Nas condições examinadas, a retenção de solvente pelo sólido inerte independe da temperatura e da concentração da solução em contato com o sólido. Os diagramas de equilíbrio construídos revelam a diferença entre as frações mássicas de soluto nas soluções presentes nas fases sólida e líquida, efeito devido à capacidade da fração sólida insolúvel de adsorver o soluto em sua superfície. Logo, no caso deste trabalho a suposição comumente empregada de que  $y_{Ae}=x_{Ae}$  não é válida.

A ausência de efeito do aumento da agitação na cinética de extração com sólidos dispersos, na faixa de 500-2000 rpm, e o elevado valor do número de Biot obtido ( $>1,7 \times 10^3$ ) indicam que nestas condições a taxa de transferência de soluto é regida pela sua difusão no interior do sólido, enquanto que na faixa de 0–150 rpm o efeito positivo do aumento da velocidade de agitação na cinética de extração e os números de Biot entre 16 e 28 indicam que o transporte de soluto é limitado pelas resistências difusiva e convectiva. A aplicação de pressurização cíclica na extração com sólidos dispersos, na faixa de agitação  $>500$  rpm, não teve efeito sobre a cinética quando comparada à extração com pressurização constante à mesma pressão. A verificação da ausência de efeito da técnica nas condições examinadas neste trabalho (em que a cinética é regida pela difusão), aliada à verificação de que o resultado oposto é reportado em literatura para o caso de cinéticas de extração conduzidas com o leito sólido empacotado (em que a resistência convectiva é elevada), permite concluir que o efeito positivo da aplicação da pressurização cíclica na cinética de extração se deve à redução da resistência à remoção de soluto da superfície do sólido para a fase líquida, ou seja, a aplicação de tais ciclos causa o aumento do coeficiente convectivo de transferência de massa do sistema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIEV, R. Sh.; OSTROVSKII, G. M. Modeling of matter extraction from a capillary porous particle with a bidisperse capillary structure. **Theoretical Foundation of Chemical Engineering**, v. 35, p. 254-259, 2001.

ABIR - Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes, 2011. Dados de mercado 2011. Consumo de todas as bebidas comerciais 2005–2010. Disponível em <<http://abir.org.br/2011/10/24/dados-de-mercado-2011/>> Acessado em 20/09/2012.

ALESSANDRO, L. G.; KRIAA, K.; NIKOV.; DIMITROV, K. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. **Separation and Purification Technology**, v. 93, p. 42-47, 2012.

AZEVEDO, B. C. **Modelagem da extração multiestágio e contracorrente aplicada à cana-de-açúcar**. 1996. 77 f. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1996.

BABENKO, Y. I.; IVANOV, E. V.; MARKOVA, A. A. Convective extraction from a porous particle under the effect of point pressure pulses. **Theoretical Foundation of Chemical Engineering**, v. 43 182-186, 2009.

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food and Analysis**, v. 19, p. 538-543, 2006.

BATISTA, G.; SUREK, G. A. S.; BENINCÁ, C.; CORAZZA, M.L.; ZANOELO, E.F. Cyclic pressurization assisted extraction of lipids from microalgae for biodiesel production: non-equilibrium and equilibrium data. **Fuel**, v. 163, 133-138, 2016.

BENINCÁ, C.; ORTIZ, R. W. P., GONÇALVES, F. F.; MARTINS, M. L.; MANGRICH, A. S. ZANOELO, E.F. Pressure cycling extraction as an alternative to percolation for production of instant coffee. **Separation and Purification Technology**, v. 164, p. 163-169, 2016.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. **Manual de Operações Unitárias**. Cambridge, Inglaterra. Hemus, 2004. 276 p.

BORGES, M. E.; TEJERA, R. L.; DÍAZ, L.; ESPARZA, P.; IBÁÑEZ, E. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1855-1860, 2012.

BRADLEY, D.W.; HESS, R.A.; TAO, F.; SCIABA-LENTZ, L.; REMALEY, A.T.; LAUGHARN JR, J.A.; MANAK, M. Pressure cycling technology: a novel approach to virus inactivation in plasma. **Transfusion**, v.40, p. 193–200, 2000.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M.; VELIC, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 236-242, 2007.

CARDOZO-FILHO, L. ; MAZZER, H. R. ; SANTOS, J. C. ; ANDREAUS, J. ; FEIHRMANN, A. C. ; BENINCA, C. ; CABRAL, V. F. ; ZANOELO, E. F. . Dyeing of polyethylene terephthalate fibers with a disperse dye in supercritical carbon dioxide. **Textile Research Journal**, v. 84, p. 1279-1287, 2014.

CARDOZO JR, E.L.; CARDOZO-FILHO, L.; FILHO, O.F.; ZANOELO, E.F. Selective liquid CO<sub>2</sub> extraction of purine alkaloids in different *Ilex paraguariensis* progenies grown under environmental influences. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 6835-6841, 2007.

CARRERA, C. C.; RUIZ-RODRÍGUEZ, A.; PALMA, M.; BARROSO, C. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grape. **Analytical Chimica Acta**, v. 732, p. 100-104, 2012.

DANIEL, O. **Erva-mate: sistema de produção e processamento industrial**. Dourados, MS: UFGD; UEMS, 2009.

DELLA PORTA, G.; REVERCHON, E. Supercritical fluids extraction and fractionation of Pyrethrins from Pyrethrum. In **Fourth International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering**, Italy, p 223, 2002.

DONADUZZI, C. M.; CARDOZO JR., E. L.; DONADUZZI, E. M.; SILVA, M. M.; STURION, J. A.; CORREA, G. Variação nos teores de polifenóis totais e taninos em dezesseis progênies de erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) cultivadas em três municípios do Paraná. **Arquivos de Ciências da Saúde da UNIPAR**, v.7 (2),2003.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22(2), 193-204, 2002.

GARCIA, V. A. S.; CABRAL, V. F.; ZANOELO, E. F.; SILVA, C.; CARDOZO-FILHO, L. Extraction of *Mucuna* seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of L-Dopa in the defatted meal. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 69, p. 75-81, 2012.

GIZIR, A. M.; TURKER, N.; ARTUVAN, E. Pressurized acidified water extraction of black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) anthocyanins. **European Food Research and Technology**, v. 226, p. 363-370, 2008.

GOULA, A. M. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 492-498, 2013.

HALLOY, S. R. P.; REID, J. B. **Growing yerba mate**. In: Use of climate, soil and crop information for identifying potential land use change in the Hokianga and Western Kaipara Region (Wratt D ed), 88-97, Naiwa, Wellington, Nova Zelândia, 2003.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola anual: culturas temporárias e permanentes**. v. 39, 2012.

INYM - Instituto Nacional de la Yerba Mate. **Informe Mensual del Sector Yerbatero**. Abril, p. 1-5, 2012.

IVANOV, E. V.; BABENKO, Y.I. Elementary models of extraction from porous particles under the action of pressure pulses. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 78, 1462-1467, 2005.

JENSEN, S. **Modelagem e investigação experimental dos processos de secagem e extração de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2011. 117 f. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2011.

JENSEN, S.; ZANOELO, E. F. Kinetics of aqueous extraction of mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 2, p. 220-227, 2012.

KHAN, M. K.; ABERT-VIAN, M. FABIANO-TIXIER, A. S.; DANGLES, O.; CHEMAT, F. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. **Food Chemistry**, v. 119, p. 851-858, 2010.

KAWAKAMI, M.; KOBAYASHI, A. Volatile constituents of green mate and roasted mate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 1275-1279, 1991.

KISHORE, J.; SHADMAN, F.; DITTLER, R.; GEISERT, C. Pressure cycling for purging of dead spaces in high-purity gas delivery systems, **AIChE Journal**, v. 61, p. 3973–3980, 2015.

KOTOVICZ, V. **Extração rápida de compostos solúveis de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) por ciclos de compressão e descompressão hidrostática: experimentos, modelagem e simulação**. 115 f. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2014.

KOTOVICZ, V.; ZANOELO, E. F. Hydrostatic pressure cycling extraction of soluble matter from mate leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 656-665, 2013.

KOTOVICZ, V.; WYPYCH, F.; ZANOELO, E. F. Pulsed hydrostatic pressure and ultrasound assisted extraction of soluble matter from mate leaves (*Ilex paraguariensis*): experiments and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 132C, p. 1-9, 2014.



LINARES, A. R.; HASE, S. L.; VERGARA, M. L.; RESNIK, S. L. Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: influence of temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 471-477, 2010.

LONDOÑO-LONDOÑO, J.; LIMA, V. R.; LARA, O.; GIL, A.; PASA, T. B. C.; ARANGO, G. J.; PINEDA, J. R. R. Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method. **Food Chemistry**, v. 119, p. 81-87, 2010.

MAZUTTI, M.; MOSSI, A. J.; CANSIAN, R. L.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, V. Chemical profile and antimicrobial activity of boldo (*Peumus boldus* Molina) extracts obtained by compressed carbon dioxide extraction. Brazilian. **Journal of Chemical Engineering**, v.25, p. 427-434, 2008.

MACCARI JÚNIOR., A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**. 2005. Tese de doutorado. 215 f. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2005.

MARCIC, C.; LESPE, G.; POTIN-GAUTIER, M. Pressurised solvent extraction for organotin speciation in vegetable matrices. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, p. 1574-1583, 2005.

MAZUCHOWSKI, J. Z.; RUCKER, N. G. A. **Erva-Mate – Prospecção Tecnológica da Cadeia Produtiva. Documento Executivo**. Curitiba: Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Departamento de Economia Rural, 1997. 27 p.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill: Singapore, 1985.

MORAES, E. B.; MARTINS, P. F.; BATISTELLA, C. B.; ALVAREZ, M. E.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. Molecular distillation: a powerful technology for obtaining tocopherols from soya sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 1066-1076, 2006.

NAVIGLIO, D.; PIZZOLONGO, F.; ROMANO, R.; FERRARA, L.; NAVIGLIO, B.; SANTINI, A. An innovative solid-liquid extraction technology: use of the Naviglio extractor for the production of lemon liquor. **African Journal of Food Science**, v.1, p. 42-50, 2007.

NAVIGLIO, D.; FERRARA, L. **Tecniche estrattive solido-liquido: Teoria e pratica**. Aracne: Roma, 2008.

NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; PUCILLO, G.P. GALLO, M. A cyclically pressurised soaking process for the hydration and aromatisation of cannellini beans. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 765–774, 2013.

NYIREDY, S. Solid-liquid extraction strategy on the basis of solvent characterization. **Chromatographia Supplement**, v. 51, p. 289-296, 2000.

ORTIZ, R. W. P.; BENINCÁ, C.; ZANOELO, E. F. Cyclically pressurized extraction of solutes from ground coffee: kinetic experiments and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 256-262, 2015.

PARANÁ. Secretaria da Cultura. **Histórico da erva-mate**. Disponível em: <http://www.museuparanaense.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=62>. Acesso em: 06 jun 2014.

PARSHIKOVA, V. I.; KRASNOYARSKII, G.; TORGOVO-EKON. Formation of quality of citrus essential oils obtained by steam distillation. **Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya**. Inst. Krasnoyarsk, Russia. (2-3): 33-36. Kubanskii Gosudarstvennyi Tekhnologicheskii Universitet, 2006.

PICÓ, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 84-99, 2013.

PINTO JUNIOR, J. E.; SANTOS, P. E. T.; AGUIAR, A. V.; KALIL FILHO, A. N.; PALUDZYSZYN FILHO, E.; STURION, J. A.; RESENDE, M. D. V.; SOUSA, V. A. Melhoramento genético de espécies arbóreas na Embrapa florestas: visão histórica. **Embrapa Florestas. Documentos**, 259. 2013. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/980125>

ROMPP, H.; SEGER, C.; KAISER, C. S.; HASLINGER, E.; SCHMIDT, P.C. Enrichment of hyperforin from St. John's wort (*Hypericum perforatum*) by pilot scale supercritical carbon dioxide extraction. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.21, p. 443-451, 2004.

SANTOYO, S.; LLORÍA, R.; JAIME, L.; IBAÑEZ, E.; SEÑORÁNS, F.J.; REGLERO, G. Supercritical fluid extraction of antioxidant and antimicrobial compounds from *Laurus nobilis* L. Chemical and functional characterization. **European Food Research and Technology**, v. 222, p. 565-571, 2006.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3<sup>rd</sup> edition. Estados Unidos, 2010. 848 p.

SHIRSATH, S. R.; SONAWANE, S. H.; GOGATE, P. R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiation – A review of current status. **Chemical Engineering and Processing**, v. 53, p. 10-23, 2012.

SIDRA, Sistema IBGE de recuperação automática. Produção da extração vegetal e da silvicultura. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp>>. Acessado 13/02/2010. TOLEDO, W. Fundamentals of Food Process Engineering. 3<sup>rd</sup> edition. Springer, 2007. 584 p.

TUSSOLINI, L. **Secagem de folhas e ramos de erva-mate em leito de camada delgada: experimentos, modelagem, simulação e controle em**

**secador de esteira d passagem simples e zona única.** 2014. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2014.

VASAPOLLO, G.; LONGO, L.; RESTIO, L.; CIURLIA, L. Innovative supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v.29, p. 87-96, 2004.

VAGI, E.; SIMANDI, B.; DAOOD, H. G.; DEAK, A.; SAWINSKY, J. Recovery of pigments from *Origanum majorana* L. by extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 2297-2301, 2002.

VELIČKOVIĆ, D. T.; MILENOVIĆ, D. M.; RISTIĆ, M. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Kinetics of ultrasound extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, p. 150-156, 2006.

VILKHU, K.; MAWSON, R.; SIMONS, L.; BATES D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry – A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, 161-169, 2008.

YANG, L.; CAO, Y. L.; JIANG, J. G.; LIN, Q. S.; CHEN, J.; ZHU, L. Response surface optimization of ultrasound-assisted flavonoids extraction from the flower of *Citrus aurantium* L. var. *amara* Engl. **Journal of Separation Science**, v. 33, p. 1349-1355, 2010.

YING, Z.; HAN, X.; LI, J. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1273-1279, 2011.

YINHAI, L.; ZHENGMEI, C.; XINHUA, N. Extraction of organochlorine pesticides in sediments using Soxhlet, ultrasonic and accelerated solvent extraction techniques. **Journal of Ocean University of China**, v. 4, n. 2, p. 173-176, 2005.

YU, Y.; CHEN, B.; CHEN, Y.; XIE, M.; DUAN, H.; LI, Y.; DUAN, G. Nitrogen-protected microwave-assisted extraction of ascorbic acid from fruit and vegetables. **Journal of Separation Science**, v. 32, p. 4227-4233, 2009.

ZANOELO, E. F.; ABITANTE, A.; MELEIRO, L. A. Dynamic modeling and feedback control for conveyors-belt dryers of mate leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 458-468, 2008.

ZANOELO, E. F.; CARDOZO FILHO, L.; NASCIMENTO FILHO, I.; CARDOZO JÚNIOR, E. L. Um Novo Conceito de Processo para a Indústria Ervateira. 3º CONGRESSO SUL AMERICANO DE ERVA-MATE, Chapecó, v. 6, p. 1-6, 2003.